ELEKTRONENTRANSFERREAKTIONEN AUF 3-HALOGEN-3-HEXENE

Uwe Fährmann

1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547022_0037

Elektronentransferreaktionen auf 3-Halogen-3-hexene

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

Vorgelegt von
U w e F ä h r m a n n
aus Herne

1981

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Gernot Boche
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gompper
Tag der mündlichen Prüfung: 23.02.1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

Meinen Eltern

Sag Atome, sage Stäubchen,
Sind sie auch unendlich klein,
Haben sie doch ihre Leibchen
Und die Neigung dazusein.

Haben sie auch keine Köpfchen,
Sind sie doch voll Eigensinn.
Trotzig spricht da Zwerggeschöpfchen:
"Ich will sein, so wie ich bin."

Suche nur, sie zu bezwingen,
Stark und findig, wie du bist.
Solch ein Ding hat seine Schwingen,
Seine Kraft und seine List.

Kannst du auch aus ihnen schmieden
Deine Rüstung als Despot,
Schließlich wirst du doch ermüden,
Und dann heißt es: "Er ist tot."

Wilhelm Busch

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Gernot Boche

am Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von April 1976 bis August 1980 durchgeführt.

Herrn Prof. Boche danke ich für wertvolle Ratschläge, die Förderung der Arbeit und das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen, meinen Kolleginnen und Kollegen für die kameradschaftliche Atmosphäre und viele anregende Diskussionen.

Zu Dank verpflichtet bin ich weiterhin den Damen und Herren der physikalischen, mikroanalytischen und massenspektroskopischen Labors für die rasche und zuverlässige Anfertigung der Analysen und Spektren, insbesondere aber Herrn Huber und seinen Mitarbeiterinnen, mit deren bereitwilliger Hilfe alle gaschromatographischen Trennprobleme gemeistert werden konnten.

Nicht zuletzt danken möchte ich sowohl Herrn G. Bitterer, der im Rahmen seiner Zulassungsarbeit, als auch den vielen Studenten, die im Rahmen ihres Forschungspraktikums zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
1.1.	Elektronentransfer in homogener Phase	1
1.1.1.	Allgemeines	1
1.1.2.	Zur Existenz von Halogen-Radikalanionen $[R\text{-}X]^{\ominus}$	3
1.1.3.	Beispiele für mechanistische Untersuchungen von ET-Reaktionen	8
1.2.	Elektronentransfer in heterogener Phase	13
2.	Stereospezifische Synthese der 3-Halogen-3-Hexene	16
2.1.	Allgemeines	16
2.2.	Darstellung von cis- bzw. trans-3-Hexen	16
2.2.1.	cis-3-Hexen (cis-10b)	16
2.2.2.	trans-3-Hexen (trans-10b)	18
2.3.	Stereospezifische Synthese von cis- und trans-Monofluorolefinen	20
2.3.1.	Allgemeines	20
2.3.2.	Herstellung und Stereochemie der BrF-Addukte 11a-d	27
2.3.3.	Fluorolefine trans- bzw. cis-12a-c	29
2.4.	Stereospezifische Synthese von cis- und trans-Monochlorolefinen	32
2.4.1.	Allgemeines	32
2.4.2.	d,l- bzw. meso-3,4-Dichlorhexan (d,l-bzw. meso-11e)	33
2.4.3.	trans- bzw. cis-3-Chlor-3-hexen (trans- bzw. cis-12e)	34
2.5.	Stereospezifische Synthese von cis- und trans-Monobromolefinen	35
2.5.1.	Allgemeines	35
2.5.2.	d,l- bzw. meso-3,4-Dibromhexan (d,l- bzw. meso-11f)	36
2.5.3.	trans- bzw. cis-3-Brom-3-hexen (trans- bzw. cis-12f)	37

		Seite
2.6.	Stereospezifische Synthese von cis- und trans-Monojodolefinen	39
2.6.1.	Allgemeines	39
2.6.2.	cis-3-Jod-3-hexen (cis-12g)	40
2.6.3.	trans-3-Jod-3-hexen (trans-12g)	40
3.	Vergleich der ^{1}H-Kernresonanzspektren von cis- und trans-12b,e,f,g	42
3.1.	Allgemeines	42
3.2.	Eigene Ergebnisse	44
4.	Entwicklung einer hochwirksamen Kapillarsäure zur gaschromatographischen Analyse von Olefinisomerengemischen	52
5.	Elektronentransfer von Lithiumnaphthalid auf 3-Halogen-3-hexene in homogener Phase	57
5.1.	Umsetzungen und Produktanalysen	57
5.2.	Diskussion der Ergebnisse	60
6.	Elektronentransfer von Lithium und Natrium auf 3-Halogen-3-hexen in heterogener Phase	71
6.1.	Umsetzungen und Produktanalysen	71
6.1.1.	Reduktionen mit Lithium	71
6.1.2.	Reduktionen mit Natrium	73
6.2.	Diskussion der Ergebnisse	73
7.	Vergleich der Reduktionen in homogener mit denen in heterogener Phase	80
8.	Experimenteller Teil	81
8.1.	Allgemeines	81
8.1.1.	Physikalische Meßgeräte	81
8.1.2.	Analysen und Siedepunkte	82
8.1.3.	Reinigung der Lösungsmittel und des Schutzgases	82
8.2.	Herstellung von (Z)- und (E)-3-Hexen (cis- und trans-10b	83
8.2.1.	(Z)-3-Hexen (cis-10b)	83
8.2.2.	(E)-3-Hexen (trans-10b)	84
8.3.	Vicinale Bromfluoride 11a-d	85
8.3.1.	Allgemeine Synthesevorschrift	85
8.3.2.	Physikalische Daten der BrF-Addukte 11a-e	86

		Seite
8.4.	Monofluorolefine 12a-c	89
8.4.1.	Allgemeine Synthesevorschrift	89
8.4.2.	Physikalische Daten	89
8.5.	Vicinale Dichloride 11e	91
8.5.1.	Darstellung	91
8.5.2.	Physikalische Daten	91
8.6.	Monochlorolefine 12e	92
8.6.1.	Darstellung	92
8.6.2.	Physikalische Daten	92
8.7.	Vicinale Dibromide 11f	93
8.7.1.	Darstellung	93
8.7.2.	Physikalische Daten	93
8.8.	Monobromolefine 12f	94
8.8.1.	Darstellung	94
8.8.2.	Physikalische Daten	94
8.9.	Monojodolefine 12g	95
8.9.1.	Darstellung	95
8.9.2.	Physikalische Daten	96
8.10.	Reduktion der 3-Halogen-3-hexene in homogener Phase	96
8.11.	Reduktion der 3-Halogen-3-hexene in heterogener Phase	97
9.	Zusammenfassung	99
10.	Literaturverzeichnis	101

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

1.1. Elektronentransfer in homogener Phase

1.1.1. Allgemeines

Radikalanionen organischer Verbindungen, insbesondere von Aromaten, werden seit vielen Jahren untersucht;[1,2] interessant ist dabei unter anderem die Frage nach dem Mechanismus ihrer Elektronentransferreaktionen (ET-Reaktionen). Obwohl bereits 1914 Schlenk und Mitarbeiter[1] über solche Reaktionen berichteten, ist der genaue Verlauf der Umsetzung von Alkylhalogeniden R-X etwa mit Alkalimetallnaphthaliden (MN)* zu Alkalimetallalkylen bis heute ungeklärt.

$$R-X + 2\,MN \longrightarrow R-M + 2\,N + MX$$

Wesentliche Beiträge aus den letzten Jahren zu diesen Reaktionen stammen von Garst[3] und Bank.[4] Ihren Ergebnissen sowie denen anderer Autoren kann man das im folgenden Zusammengefaßte entnehmen.

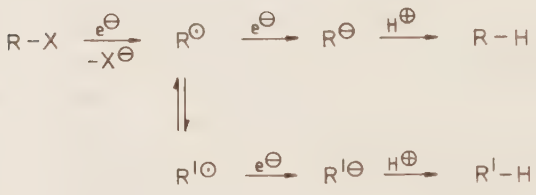
Für die Reduktion in homogener Phase von Alkyl-,[3,4] Vinyl-[5] und Phenylhalogeniden[6] mit den Alkalimetallsalzen aromatischer Radikalanionen[7] wurden zunächst ein Radikal- und ein Radikalanionmechanismus formuliert. Im Fall des Radikalme-

---

* "Lithiumnaphthalid" (LiN) bzw. "Natriumnaphthalid" (NaN) bezeichnen das Radikalanion von Naphthalin mit dem jeweiligen Gegenion. Die IUPAC-Bezeichnung lautete in diesen Fällen "Lithium-" bzw. "Natriumdihydronaphthylid".

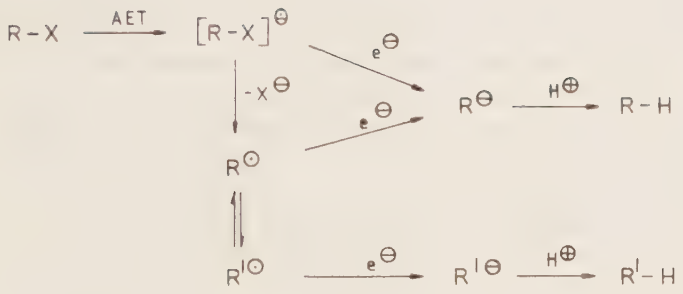
chanismus besteht der Primärschritt der Reaktion aus einem dissoziativen Elektronentransfer (DET), während im Fall der assoziativen Elektronenübertragung (AET) freie Radikale $R^{\odot}$ (und $R'^{\odot}$) nicht auftreten.

DET:



AET:

Zur Unterscheidung des DET-Verlaufes vom AET-Mechanismus wurden solche Alkyl- oder Alkenylhalogenide eingesetzt, deren Reste R auf der Radikalstufe $R^{\odot}$ charakteristische Umlagerungen $R^{\odot} \rightleftharpoons R'^{\odot}$ eingehen können. Daß die Umsetzung aromatischer Radikalanionen mit Alkylhalogeniden zu radikalischen Zwischenstufen führt, wurde in mehreren Fällen zweifelsfrei gezeigt.[3,4] Wie man leicht erkennen kann, sind aber radikalische Zwischenstufen auch bei AET möglich. Dies ist dann der Fall, wenn in Konkurrenz zum zweiten Ein-Elektronenübertragungsschritt (SET) monomolekularer Zerfall von $[R\text{-}X]^{\ominus}$ erfolgt:



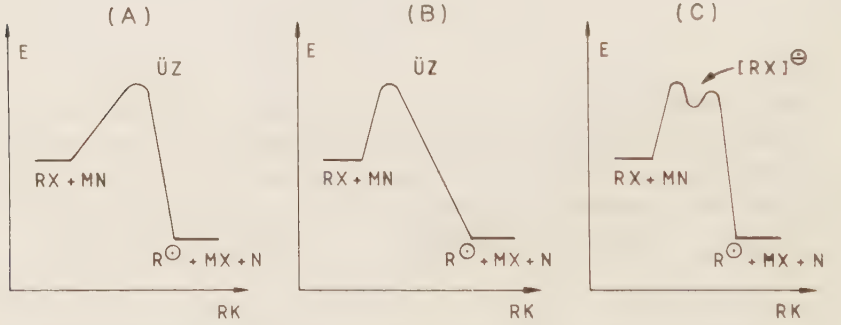
Somit konzentrierte sich die Fragestellung in jüngster Zeit darauf, ob auch Halogenradikalanionen $[R\text{-}X]^{\ominus}$ (genauer: ihre Alkalimetallverbindungen) nachgewiesen werden können.[4,8-11] Welche Anhaltspunkte gibt es bislang, die für eine Existenzfähigkeit von $[R\text{-}X]^{\ominus}$ sprechen?

1.1.2. Zur Existenz von Halogen-Radikalanionen $[R\text{-}X]^{\ominus}$

Whitesides und Mitarbeiter[13] untersuchten die Kinetik der Reaktion von Alkylbromiden RBr mit Magnesium und verglichen die Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $\log k_{RBr}/\log k_{C_2H_5Br}$ sowohl mit denen der kathodischen Reduktion (ET-Mechanismus) als auch mit denen der Reduktion durch Tri-n-butylzinnhydrid (Radikalkettenreaktion). Dabei stellte sich heraus, daß die Grignardreaktion besser mit der Elektrodenreaktion als mit der Zinnhydridreduktion korreliert. Dies wird als Hinweis dafür gewertet, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Synthese der Alkylmagnesiumbromide in der Bildung des durch SET primär zu vermutenden Halogenradikalanions $[R\text{-}Br]^{\ominus}$ besteht.

Bank und Juckett[4] kommen auf die Halogenradikalanion-Zwischenstufe durch Anwendung des Hammondpostulats[14] auf die Ergebnisse kinetischer Messungen bei ET-Reaktionen aromatischer Radikalanionen mit Alkylhalogeniden. So stellten sie fest, daß die Reduktionen umso schneller bzw. exothermer verlaufen - und damit einen früheren Übergangszustand aufweisen - je höher das Reduktionspotential des aromatischen Radikalanions und je schwerer der Halogensubstituent ist (siehe folgendes Schema I, (B)). Es sei dann nicht aus-

Schema I



Später ÜZ: geringes Reduktionspotential von MN; leichtes Halogen.

Früher ÜZ: hohes Reduktionspotential von MN; schweres Halogen.

Früher ÜZ mit $[RX]^{\ominus}$ Zwischenstufe bei hohem Reduktionspotential von MN.

RK = Reaktionskoordinate; ÜZ = Übergangszustand

zuschließen - aber leider auch nicht zu beweisen - daß bei einem frühen Übergangszustand als Energiemulde eine Halogenradikalanionenzwischenstufe $[R\text{-}X]^{\ominus}$ auftrete (Schema I, (C)).

Schließlich weise der Befund, daß Arylhalogenide leichter zu reduzieren sind als Alkylhalogenide und daß beim Chlorid

die Reduktion der Arylverbindung etwa gleich schnell erfolgt wie bei der Alkylverbindung, beim Arylfluorid aber etwa um den Faktor 10^5 schneller ist, auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen bei der Aryl- und Alkylhalogenidreduktion hin.

	$k^{a)}$	$k_{rel}^{b)}$
Brombenzol	6.4×10^3	4.5×10^{-2}
Chlorbenzol	6.0×10^2	1.5
Fluorbenzol	19.4	10^5

a) in $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$; b) relativ zum n-Hexylhalogenid

Tab. 1: Absolute und relative Geschwindigkeitskonstanten der Reduktion von Phenylhalogeniden mit NaN in Tetrahydrofuran bei 20 °C.

Da die Arylhalogenide niedrigere Reduktionspotentiale und damit einen früheren Übergangszustand aufweisen als die Alkylhalogenide, läßt sich die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit damit erklären, daß die Phenylhalogenide mit Natriumnaphthalid über ein intermediäres Halogenradikalanion (siehe Schema I, (C)), die Alkylhalogenide jedoch eher nach dem DET-Mechanismus reagieren. Im späten Übergangszustand (Schema I, (A)) ist bei der Alkylhalogenid-Reduktion die Trennung von Alkylradikal und Halogenidion zumindest schon weit fortgeschritten.

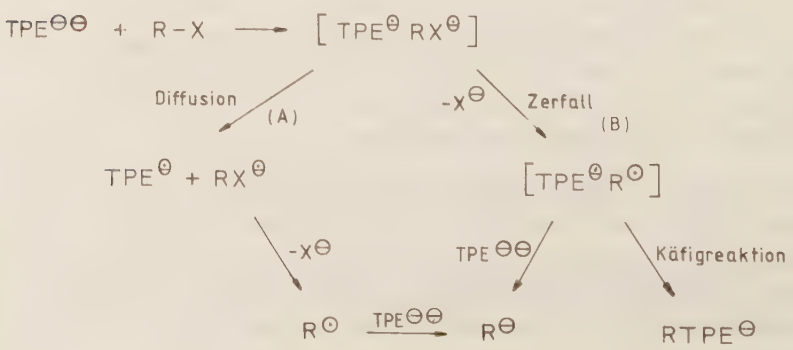
Neta und Behar[15] untersuchten in einer im Juli 1980 veröffentlichten Arbeit den intramolekularen ET in Radikalanionen von Nitrobenzylhalogeniden, wobei sie das intermediäre Auftreten der entsprechenden Radikalanionen durch Puls-Radiolyse-Technik erstmals direkt nachweisen konnten.

Sie kamen zu dem Ergebnis, daß die Geschwindigkeit des intramolekularen ET vom Halogensubstituenten abhängt, was sie auf die unterschiedliche Lebensdauer intermediärer Verbindungen des Typs $[R\text{-}X]^{\ominus}$ zurückführten. Die relativen Zerfallsgeschwindigkeiten für Cl : Br : J betrugen dabei 1 : 40 : 140. Diese Halogenabhängigkeit wurde auf die in der gleichen Richtung abnehmende Stabilität der C-X-Bindung zurückgeführt, womit deren Spaltung in diesem Fall den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

In einer ESR-spektroskopischen Untersuchung wies Symons[10] die Existenz von radiolytisch erzeugten Pentafluorjodbenzol-Radikalanionen in Methyltetrahydrofuran bei 77 K nach, wobei er die Lokalisierung des ungepaarten Elektrons in einem δ^*-Orbital der Kohlenstoff-Jod-Bindung annahm.

Neben diesen mehr qualitativen Aussagen gibt es folgende quantitativen Abschätzungen der Lebensdauer von $[R\text{-}X]^{\ominus}$:

Garst und Mitarbeiter[9] kamen durch die Feststellung einer starken Halogenabhängigkeit der Reduktionsproduktverteilung bei der Umsetzung von Alkylhalogeniden R-X mit Dinatriumtetraphenylethylen (TPE^{2-}) zu dem Schluß, daß nicht nur Radikale $R^{\odot}$ als Zwischenstufen vorliegen können. Damit kommt zusätzlich $[R\text{-}X]^{\ominus}$ in Frage, für das eine Lebensdauer von 10^{-10} s abgeschätzt werden konnte.



Die Reaktion von TPE^{2-} mit R-X führt dabei zunächst zu einem Käfig-Radikalpaar, dessen Radikalanion $[R\text{-}X]^{\ominus}$ zwei Möglichkeiten der Weiterreaktion besitzt:

(A) Hat $[R\text{-}X]^{\ominus}$ eine hohe Lebensdauer, so kann es aus dem Lösungsmittelkäfig herausdiffundieren; anschließend erfolgt Zerfall in $X^{\ominus}$ und das Radikal $R^{\odot}$, welches durch ET zu $R^{\ominus}$ reduziert wird.

(B) Ist aber die Zerfallsgeschwindigkeit von $[R\text{-}X]^{\ominus}$ größer bzw. gleich der Diffusionsgeschwindigkeit, dann kann die Bildung von $R^{\odot}$ bereits innerhalb des "Käfigs" erfolgen.

Da nun $R^{\odot}$ im Käfig nicht nur zu $R^{\ominus}$ reduziert werden, sondern auch $TPE^{\ominus}$ alkylieren kann, gibt das Verhältnis von Alkylierungsprodukt $RTPE^{\ominus}$ zu Reduktionsprodukt $R^{\ominus}$ Aufschluß über den bevorzugten Reaktionsverlauf und damit über die Lebensdauer des intermediären Radikalanions $[R\text{-}X]^{\ominus}$.
Da die Produktanalyse zeigt, daß bis zu 66 % der Halogenradikalanionen reduziert werden, d. h. vor ihrem Zerfall aus dem "Käfig" hinausdiffundieren (Diffusion und Zerfall also miteinander konkurrieren), muß die Lebensdauer von $[R\text{-}X]^{\ominus}Na^{\oplus}$, normale Diffusionsparameter vorausgesetzt, bei $\sim 10^{-10}$ s liegen. Durch eine rasche zweite Elektronenübertragung bzw. bei hinreichend langsamem Zerfall, ist $[R\text{-}X]^{\ominus}$ demnach durch ET abfangbar.

Salem und Mitarbeiter[12] kamen jüngst mit Hilfe von ab-initio-Rechnungen für das durch elektrochemische Reduktion von Methylchlorid in wäßriger Lösung gebildete Radikalanion $[CH_3Cl]^{\ominus}$ zu einer Lebensdauer von 10^{-8} bis höchstens $4 \cdot 10^{-4}$ s.

Eine experimentell bestimmte Lebensdauer für $[R\text{-}X]^{\ominus}$ gibt es auch von Infelta und Schuler.[16] Bei der Radiolyse von CH_3Cl bzw. CH_3Br in Cyclohexan ermittelten sie einen Wert von $3 \cdot 10^{-8}$ bzw. $3 \cdot 10^{-9}$ s, während Thomas[17] zeigte, daß die Lebensdauer von $[CH_3J]^{\ominus}$ in wäßriger Lösung $< 10^{-7}$ s ist.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die bei den verschiedenen experimentellen Techniken (mit und ohne Gegenion) beobachtete unterschiedliche Lebensdauer von $[R\text{-}X]^{\ominus}$ wohl auf Ionenpaareffekte zurückzuführen ist, die die Stabilität und damit die Reaktivität dieser Spezies stark beeinflussen können; dies bedeutet wiederum, daß nur solche Ergebnisse direkt vergleichbar sind, die aus unter ähnlichen Bedingungen durchgeführten Experimenten stammen.

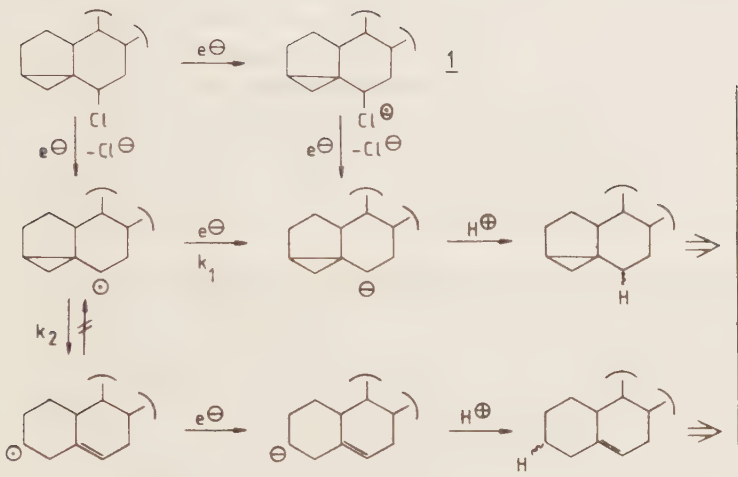
Qualitativ kann nun aber abschließend festgestellt werden, daß es verschiedene Hinweise dafür gibt, daß die Annahme einer endlichen Lebensdauer für $[R\text{-}X]^{\ominus}$ plausibel ist und daß dieses Radikalanion durch geeignete Reagentien abgefangen werden kann.

1.1.3. Beispiele für mechanistische Untersuchungen von ET-Reaktionen

Bei ET von Natriumbiphenylid ($Na^{\oplus}Biph^{\ominus}$) auf Cholesteryl- und Cyclocholestanylchloride[18] wurde die starke Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung (Zunahme der Retention mit sinkender Temperatur) auf den Unterschied der Aktivierungsenergie zwischen ET (k_1) und Radikalumlagerung (k_2) zurückgeführt (siehe Schema S. 9 oben).

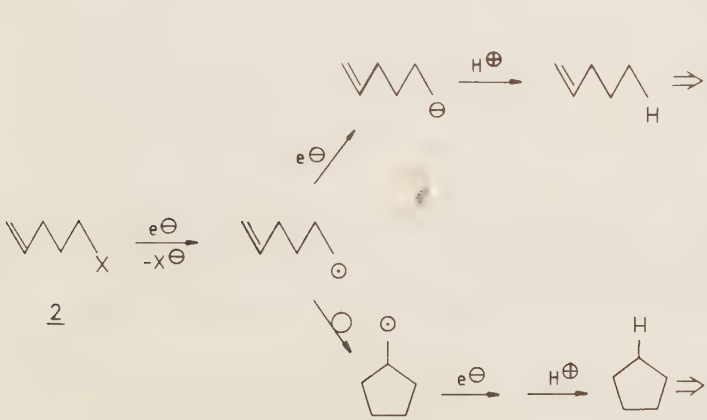
Von Cristol und Barbour[18] wird die Möglichkeit einer zeitlichen Trennung von ET und C-X-Spaltung nur in einer Fußnote kurz erwähnt, ein Verlauf über das Radikalanion 1 jedoch nicht diskutiert (ob diese Zwischenstufe 1 aber nicht doch für die Produktverteilung (mit-)verantwortlich ist, müßte erst durch Versuche zur Halogenabhängigkeit gezeigt werden).

Schema II



Ausbeute bei versch. Temp. [°C]		
25	-20	-70
20%	41%	60%
85%	59%	40%

Häufige Verwendung als Modellsystem zum Nachweis intermediär auftretender Radikale haben die von Garst eingeführten 5-Hexenylhalogenide 2 gefunden, die auf der Radikalstufe cyclisieren können.[3,9,19,20]



F	Cl	Br	J
93	88	80	85
Angaben in %			
7	12	20	15

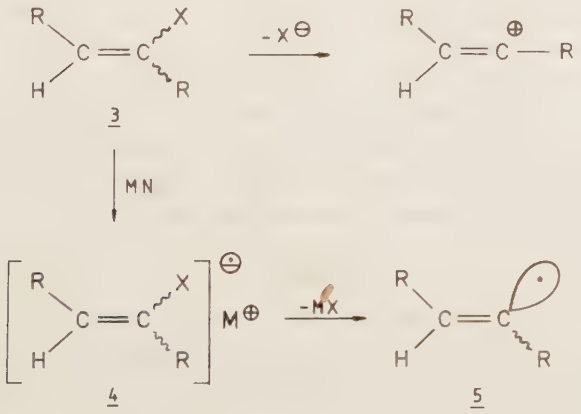
Nachdem Kontrollexperimente gezeigt hatten,[21] daß 5-Hexenyl-"Anionen" keine Ringschlußreaktionen eingehen, war man sicher, daß Cyclopentanderivate ausschließlich durch Ringschluß intermediärer 5-Hexenyl-Radikale entstanden waren. Für die nur bei Raumtemperatur durchgeführten Umsetzungen der 5-Hexenylhalogenide mit Natriumnaphthalid wurden die unterschiedlichen Produktverhältnisse nicht als signifikant halogenabhängig[22] betrachtet, um als Nachweis für $[R\text{-}X]^{\ominus}Na^{\oplus}$ als Zwischenstufe gelten zu können.

Es zeigte sich jedoch eine Konzentrationsabhängigkeit in der Form, daß mit steigender Naphthalidkonzentration der Anteil an cyclisiertem Produkt abnahm. Somit konkurriert der Elektronentransfer auf das 5-Hexenylradikal erfolgreich mit dessen Ringschlußreaktion. Auch Cyclopropylhalogenide wurden mit aromatischen Radikalanionen zur Umsetzung gebracht. Hierbei läßt sich eine radikalische Zwischenstufe nachweisen, weil das pyramidale Cyclopropylradikal außerordentlich leicht invertiert ($k = 10^8$ bis 10^{10} s^{-1}),[23] während das ebenfalls pyramidale Anion konfigurationsstabil ist[24] (Ringöffnung kann im Verlauf der Reaktion nur dann auftreten, wenn zwei Akzeptorgruppen in 2.2- oder 2.3-Position vorhanden sind[25]). Neuere Experimente in unserem Labor mit stereoisomeren Methyl- bzw. Monophenyl-substituierten Cyclopropylhalogeniden (Cl, Br, J) führten stets zum Gleichgewichtsgemisch der Anionen. Dies belegt nicht nur das intermediäre Auftreten von Cyclopropylradikalen, sondern auch, daß deren Inversionsfrequenz größer ist als die Geschwindigkeit ihrer ET-Reaktion mit Aromaten-Radikalanionen.[26,27,28] Des weiteren zeigt die Halogenunabhängigkeit, daß intermediär eventuell auftretende Cyclopropylhalogen-Radikalanionen $[Cp\text{-}X]^{\ominus}$ von NaN in einer bimolekularen ET-Reaktion nicht abgefangen werden können.

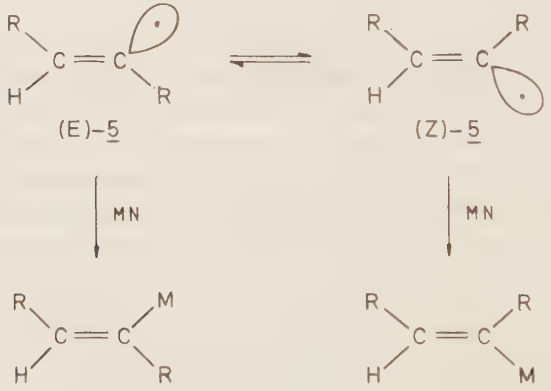
Davon gänzlich verschiedene Ergebnisse erhielt man hingegen bei Reduktionen von Cyclopropylhalogeniden, die zwei

geminale Akzeptorgruppen tragen, wie z. B. bei 1-Halogen-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropanen.[28] Hier wurden signifikante Solvens-, Gegenion- und vor allem Halogeneinflüsse auf die Retention (0 - 53 %) der Konfiguration des Cyclopropyl-"Anions" gefunden, die nur mit dem intermediären Auftreten von Halogenradikalanionen zu verstehen sind. Die Möglichkeit des rascheren intramolekularen ET im Gegensatz zum sonst nur möglichen langsameren intermolekularen ET ist für den Unterschied verantwortlich.[15,28]

Aus den Beobachtungen, daß bei den 5-Hexenylhalogeniden 2 außer bei deren Reaktion[9] mit TPE^{2-} kein Hinweis auf eine halogenhaltige Radikalanionzwischenstufe $[R\text{-}X]^{\ominus}$ gefunden wurde, während dies bei Cyclopropylhalogeniden unter den oben genannten Bedingungen der Fall ist, leitet sich meine Aufgabenstellung ab: Der Nachweis von Vinylhalogenid-Radikalanionen 4 bei der Umsetzung von 3-Halogen-3-hexenen 3 mit Lithiumnaphthalid.



Ausgehend von der Annahme, daß man bei 4 mit einer langsameren Abspaltung von $X^{\ominus}$ rechnen könne, weil auch die Solvolyse der Vinylhalogenide vergleichsweise langsam ist, wurde insbesondere die Halogenabhängigkeit der ET-Reaktionen auf stereoisomere Verbindungen des Typs 3 untersucht. Von den ebenfalls als Zwischenstufe möglichen Vinylradikalen 5 ist bekannt, daß sie rasch isomerisieren.[29]



Beim Einsatz stereoisomerer Halogenide sollte sich das alleinige Auftreten der Vinylradikal-Zwischenstufen durch ein halogenunabhängiges Isomerenverhältnis der konfigurationsstabilen Vinylanionen[30] nachweisen lassen, wobei das Anion-Isomerenverhältnis von der Konkurrenz der Radikalisomerisierung und des Elektronentransfers auf das Radikal bestimmt wird. Eine Halogenabhängigkeit hingegen wäre nicht damit zu vereinbaren, daß stets dieselbe freie Radikalzwischenstufe von MN abgefangen wird.

Über das Verhalten von 1,2-dialkyl-substituierten Vinylhalogeniden bei homogenen ET-Reaktionen wurde bisher nur in einer Kurzmitteilung berichtet.[5]

Daher sollte zunächst überprüft werden, ob beim Elektronentransfer von Lithiumnaphthalid auf derartige Vinylhalogenide eine Halogenabhängigkeit nachweisbar ist. Als Modellsystem wurden hierfür die cis- und trans-3-Halogen-3-hexene verwendet.*

Diesen homogenen Reduktionen sollen dann im zweiten Abschnitt der Arbeit die in heterogener Phase an der Metalloberfläche ablaufenden Reduktionen gegenübergestellt werden, bei denen dieselben 3-Halogen-3-hexene mit metallischem Lithium und Natrium zur Umsetzung gebracht wurden.** Die Endprodukte nach der Hydrolyse, cis- und trans-3-Hexen, sind in beiden Fällen dieselben. Was weiß man über die Reduktion in heterogener Phase und wie sieht ein Vergleich beider Reduktionsarten aus?

1.2. Elektronentransfer in heterogener Phase

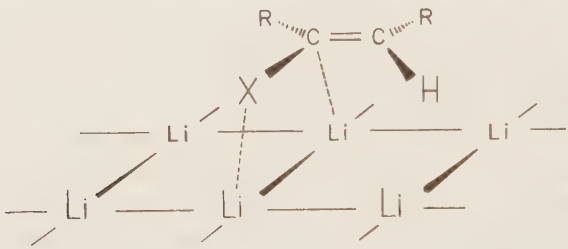
Bei ET-Reaktionen in heterogener Phase werden im allgemeinen Metalle wie Lithium, Natrium, Kalium oder Magnesium eingesetzt.
Schon Anfang der fünfziger Jahre wurden Umsetzungen von 2-Halogen-2-butenen[31] (wie auch von Propenyl-[30,32] und Cyclopropylhalogeniden[33]) mit metallischem Lithium unter dem Aspekt der Stereochemie durchgeführt. In allen Fällen beobachtete man weitgehende Retention, die jedoch weniger stark ausgeprägt war als beim Halogen-Metallaustausch mit n-Butyllithium.[34]

---

* Die Indices cis und trans beziehen sich hier und im folgenden auf die Stellung der Alkylreste an der Doppelbindung zueinander. Die E,Z-Nomenklatur wird aus Gründen der Übersichtlichkeit des Reaktionsablaufes nicht verwendet.

** Siehe auch teilweise in: G. Bitterer, Zulassungsarbeit zur wissenschaftlichen Prüfung für das Lehramt an Gymnasien, Universität München, 1978

Braude[36] interpretierte die Konfigurationserhaltung mit einem Vierzentrenübergangszustand an der Metalloberfläche.



Die Tatsache, daß Lithium für die direkte Metallierung von Organo-Halogenverbindungen am besten geeignet ist, wurde von diesem Autor einerseits auf die relativ geringe Gitterenergie des Metalls und andererseits darauf zurückgeführt, daß Lithium von allen Alkalimetallen den kleinsten Gitterabstand besitzt (Lithium 2.7 Å, Natrium 4.3 Å), wobei diese für einen Vierzentrenübergangszustand am günstigsten sei (Bindungslängen[37] : C-F ~ 1.35 Å; C-Cl ~ 1.8 Å; C-Br ~ 1.9 Å; C-J ~ 2.1 Å).

Einen anderen Mechanismus schlug Walborsky[128] vor: Er führt die Stereospezifität der Reduktion von Alkenylhalogeniden auf eine cis-Addition von zwei Metallatomen an die Doppelbindung zurück, gefolgt von der stereospezifischen trans-Eliminierung von MX.

Der genaue Reaktionsverlauf ist bis heute nicht endgültig geklärt, doch wird die Isomerisierungstendenz insbesondere von Cyclopropylhalogeniden[123,128] auf intermediäre Radikale zurückgeführt, die bei einer anderen direkten Metallierung, der Bildung von Alkyl-Grignardverbindungen aus Alkylbromid und Magnesium, durch CIDNP nachgewiesen werden konnten.[130] Da die bei den Reduktionen in homogener Phase in meiner Arbeit eingesetzten Vinylhalogenide empfindliche indirekte

Nachweisreagentien für intermediär auftretende Radikale darstellen, sollen die 3-Halogen-3-hexene auch mit Lithium und Natrium umgesetzt werden, um - auch durch einen direkten Vergleich mit den homogenen Naphthalid-Reduktionen - weitere Aussagen zum Mechanismus dieser heterogenen Reaktionen machen zu können.

2. STEREOSPEZIFISCHE SYNTHESE DER 3-HALOGEN-3-HEXENE

2.1. Allgemeines

Die Darstellung der isomerenreinen 3-Halogen-3-hexene erfolgte zweckmäßigerweise durch Halogenaddition an isomerenreines cis- bzw. trans-3-Hexen (cis- bzw. trans-10b) und anschließende Dehydrohalogenierung.

Diese beiden Syntheseschritte führen bei alkylsubstituierten Alkenen stereospezifisch zu den trans- bzw. cis-3-Halogen-3-hexenen;[38] daher ist die Isomerenreinheit der Ausgangsolefine maßgebend für die der herzustellenden Halogenolefine.

Da es keine genauen Angaben zur Isomerenverteilung bei der cis- bzw. trans-3-Hexendarstellung im heterogenen (Metallkatalysator) bzw. homogenen (z. B. über aluminiumorganische Verbindungen) System gibt, mußte zunächst überprüft werden, ob die Stereospezifität verschiedener Synthesewege für cis- bzw. trans-10b den gestellten Anforderungen an größtmögliche Isomerenreinheit genügte.

2.2. Darstellung von cis- bzw. trans-3-Hexen

2.2.1. cis-3-Hexen (cis-10b)

cis-Alkene können aus Alkinen sowohl in homogener als auch in heterogener Phase hergestellt werden. Ein Beispiel für die Reaktion im homogenen System ist die Umsetzung von disubstituierten Alkinen mit Diisobutylaluminiumhydrid[39,40] (DIBAL). Im heterogenen System finden Metalle, wie Platin, Rhodium, Ruthenium, Palladium und Nickel Verwendung.

DIBAL sowie drei verschiedene Arten von feinverteiltem Nickel (Raney-Nickel,[41] mit Kupfer dotiertes Raney-Nickel[42] und durch Reduktion mit Natriumborhydrid hergestelltes Nickel[43]) sowie der Katalysator H 1-50 (BASF AG) wurden mit Hilfe der im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten extrem trennwirksamen ($Ag^{\oplus}$-dotierten) Kapillarsäule (siehe Kapitel 4) gaschromatographisch auf ihre Spezifität bei der Reduktion von 3-Hexin untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Reduktions-mittel	Isomerenverteilung [a)b)]				Gesamt-Ausbeute	Bemerkg.
	cis-3-Hexen	trans-3-Hexen	cis-2-Hexen	trans-2-Hexen		
Raney-Nickel	87.5	6.1	1.7	4.7	70%	d)
Raney-Nickel + Cu	93.8	2.9	1.4	1.8	70%	
$NaBH_4$-reduziertes Nickel	95.2 ~96[c)]	1.7 ~3[c)]	1.8 /	1.3 /	60% "quantitativ"	
BASF-Katalysator H 1-50	97.2	1.0	0.6	1.2	65%	d)
DIBAL	98.3	1.7	/	/	30%	ca. 20% n-Hexan; d)

a) Angaben in Prozent der Olefingesamtausbeute;

b) Die ermittelten Werte waren ±0.5% reproduzierbar;

c) Lit.43; d) Keine Literaturangaben.

Tab. 2: Ausbeuten und Stereospezifität der Reduktion von 3-Hexin zu cis-3-Hexen unter verschiedenen Bedingungen

Wie der Tab. 2 zu entnehmen ist, zeigt die syn-Addition von DIBAL an 3-Hexin im homogenen System (Lösungsmittel Tetrahydrofuran) gegenüber den heterogenen, katalytischen Verfahren eine bedeutend höhere Spezifität. Der Vergleich meiner Ergebnisse mit Literaturdaten ist nur bei einer Arbeit[43] möglich, wobei dort jedoch keine Isomeren, die durch Wanderung der Doppelbindung entstehen, angeführt werden. In den anderen Arbeiten zur katalytischen Hydrierung fehlen exakte Angaben der Produktzusammensetzung.

Die Reduktion von 3-Hexin mit DIBAL erbrachte zwar für cis-10b die größte Isomerenreinheit, das Verfahren war aber wegen der schlechten Ausbeute (30 %) unrentabel. Daher wurde zur präparativen Darstellung von cis-10b der BASF-Katalysator H 1-50 eingesetzt. Die damit erzielbare Isomerenreinheit von mehr als 97 % cis-10b konnte nach der Halogenierung diese Verbindung und der anschließenden Dehydrohalogenierung auch bei den resultierenden Vinylhalogeniden nachgewiesen werden.

2.2.2. trans-3-Hexen (trans-10b)

Dieses Isomere wurde nach folgenden Verfahren aus 3-Hexin hergestellt:

(A) Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylenglykoldimethylether.[44]

(B) Umsetzung mit Natrium in flüssigem Ammoniak.[45]

(C) Umsetzung mit Lithium-diisobutylmethylaluminiumhydrid in 1,2-Dimethoxyethan.[46]

Die bei den drei Verfahren ermittelte Produktverteilung ist in Tab. 3 wiedergegeben.

Reduktions-mittel	Isomerenverteilung [a]				Gesamt-ausbeute
	cis-3-Hexen	trans-3-Hexen	cis-2-Hexen	trans-2-Hexen	
(A) $LiAlH_4$	1.1	97.5	~ 0.2	~ 1.2	≤ 60 %
	1.6 [c]	98.4 [c]	/	/	91 %
	3.5 [c]	96.1 [c]	/	/	96.5 %
(B) Na/NH_3 fl.	/	98.0	/	2.0	< 30 %
	Keine Literaturangaben				~ 40 %
(C) $Li^{\oplus}\ ^{\ominus}(i\text{-but})_2Al\text{-}H\ CH_3$	≥ 4.5	≤ 95.5	/	/	~ 40 %
	Keine Literaturangaben				88 % (GC)

a) Angaben in Prozent der Olefingesamtausbeute;

b) Die ermittelten Werte waren ±0,5% reproduzierbar;

c) Lit. 44

Tab. 3: Ausbeuten und Stereospezifität der Reduktion von 3-Hexin zu trans-3-Hexen unter verschiedenen Bedingungen

Tab. 3 läßt erkennen, daß die drei Synthesewege stereospezifisch verlaufen, wobei allerdings zu bemerken ist, daß sie sich in unseren Händen als nicht zuverlässig erwiesen, was die Stereoselektivitäten und die Ausbeuten anbelangt. Es war daher günstiger, trans-3-Hexen zu kaufen (Aldrich gold label > 99 %).

2.3. Stereospezifische Synthese von cis- und trans-Monofluorolefinen

2.3.1. Allgemeines

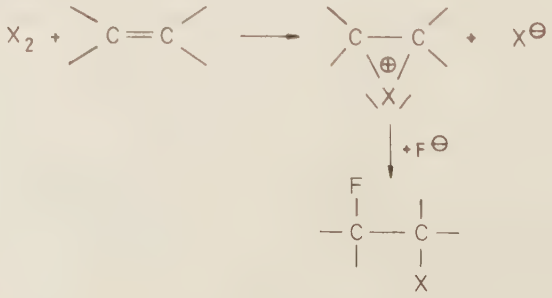
Die gezielte stereo- und regioselektive Einführung eines Fluoratoms in organische Verbindungen, ist aufgrund der hohen Reaktivität etwa von elementarem Fluor oder von Fluorwasserstoff und wegen des hohen präparativen Aufwandes bei diesen Reagentien schwierig, wenn nicht sogar unmöglich.[47] So ist speziell über die Darstellung von Vinylmonofluoriden sowie deren Regio- bzw. Stereochemie bisher nur sehr wenig berichtet worden.[48,49,50]

Eine im Rahmen unserer Untersuchungen benötigte stereospezifische Synthese solcher Verbindungen verläuft zweckmäßig über zwei Stufen:

1. Vicinale X-F-Addition (X = Cl, Br, J) an die Doppelbindung eines Alkens.

2. Abspaltung von HX mit Hilfe einer geeigneten Base.

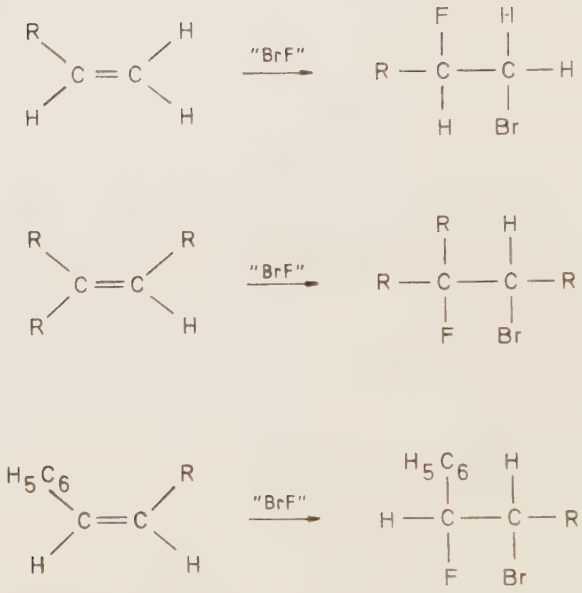
Der erste Syntheseschritt ist seit einiger Zeit bekannt und fand vor allem in der Steroidchemie Anwendung.[51] Er beinhaltet formal zunächst die elektrophile Addition von $X^{\oplus}$ an das Olefin unter Bildung eines Haloniumions. Anschließend erfolgt der Angriff des Fluoridions von der Rückseite.



Da die im Prinzip für diese Synthese verwendbaren Halogenfluoride entweder zu reaktiv[52] oder zu instabil sind,[53,54,55] um direkt eingesetzt werden zu können, verwendete man etwa als Bromfluorierungsreagens eine Lösung von N-Brom-succinimid oder -amid und wasserfreiem Fluorwasserstoff in Ether[51] bei tiefer Temperatur (- 78 °C).

Der Einsatz von Fluorwasserstoff, der nur umständlich zu handhaben ist, verhinderte bis vor kurzem jedoch die breitgefächerte Anwendung dieser Reaktion. Erst die Einführung des Pyridin-HF-Komplexes als Ersatz für wasserfreien Fluorwasserstoff durch Olah[56] machten Halo- (und Hydro-)fluorierungen von Alkenen und Alkinen zu einer Routinereaktion. So führt die Einwirkung einer Mischung des bis 40 °C stabilen Pyridin-HF-Komplexes mit N-Halogen-succinimid in einem geeigneten Lösungsmittel wie einem Kohlenwasserstoff oder einem Ether auf Olefine zu den Halogenfluoridaddukten in meist guten Ausbeuten (35 - 95 %).[57]

Die Analyse der Regiospezifität bei unsymmetrischen Olefinen zeigte, daß die Addition (von wenigen speziellen Ausnahmen abgesehen[51,58a,e]) im Sinne einer Markownikowaddition verläuft.[57,58,59] Aus 1-Alkenen können somit 1-Brom-2-fluoralkane,[58a,59] aus verzweigten Alkenen, wie z. B. 2-Ethyl-1-buten 1-Brom-2-fluorethylbutan[58a] hergestellt werden, und die Umsetzung phenylsubstituierter Olefine, wie z. B. β-Alkylstyrole, führt zu 1-Brom-2-fluor-2-phenylverbindungen[58a,60] (R = alkyl-):



Die Stereochemie ist dagegen nicht so einheitlich: Je nach Art der Substituenten an der Doppelbindung treten anti-, syn- oder nicht-stereospezifische BrF-Additionen auf. Zwar wurde schon in den ersten Untersuchungen zur Stereochemie gezeigt, daß Halogenfluoridadditionen in Analogie zur elektrophilen Addition von Halogen an alkylsubstituierte Olefine[61] vorwiegend anti verlaufen;[51,58] auch hier erscheint daher die Annahme einer verbrückten Haloniumzwischenstufe, die nucleophil nur von der Rückseite angreifbar ist, plausibel.

Doch beobachtete man etwa bei Kohlehydraten auch syn-Additionen.[62] Eine nicht-stereospezifische BrF-Anlagerung wurde an phenylsubstituierten Olefinen registriert.[49,60] Dies steht in Analogie zur Halogenaddition an derartige Verbin-

dungen.[63,64] Die fehlende Stereospezifität läßt sich einer Carbeniumion-artigen Struktur der Zwischenstufe zuschreiben, eher einem benzylischen Kation 6 als einem verbrückten Haloniumion 7 entsprechend.

6 7

Als die wohl beste Methode zum Nachweis von Regio- und Stereochemie hat sich in diesen Fällen die Kernresonanzspektroskopie (^{1}H, ^{19}F) bewährt, wobei ich mich bei den folgenden Ausführungen nur auf die Analyse von ^{1}H-NMR-Spektren stützen werde.

Die bei der Addition von "BrF" an die Doppelbindungen von Alkenen gebildeten threo- und erythro-Verbindungen lassen sich im ^{1}H-NMR-Spektrum nicht nur eindeutig unterscheiden, sondern auch zuordnen, da sowohl die Größe der $^{3}J_{HH}$- als auch die der $^{3}J_{HF}$-Kopplungskonstanten vom Diederwinkel der entsprechenden Bindungen in den jeweiligen Verbindungen abhängen.[65-71]

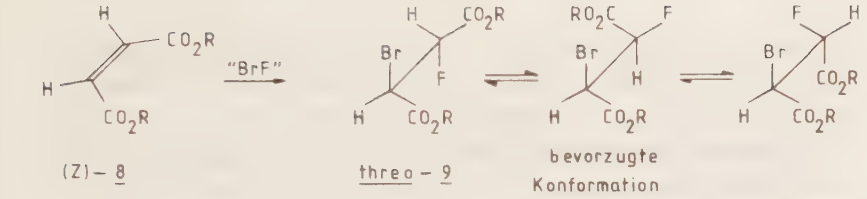
So fanden Gutowski und Mitarbeiter,[71] daß die vicinalen Kopplungskonstanten $^{3}J_{HH}$, $^{3}J_{HF}$ und $^{3}J_{FF}$ von Rotameren verschieden substituierter Ethane folgendes Merkmal aufweisen: Bei einer gauche-Konformation der jeweiligen Kerne zueinander sind sie stets kleiner als bei einer trans-Konformation. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 4 wiedergegeben und entsprechen der von Karplus[72] getroffenen Vorhersage.

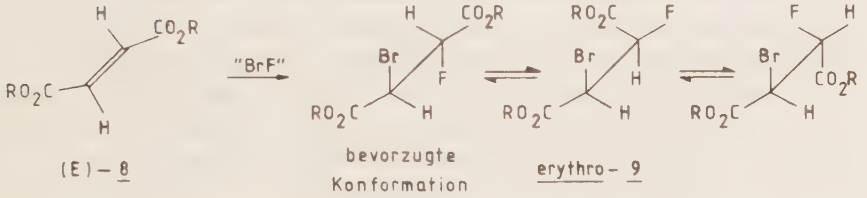
	gauche	trans
$^3J_{HH}$	2.0 – 2.6 Hz	10.2 – 16.5 Hz
$^3J_{HF}$	2.8 – 13.2 Hz	18.2 – 37.2 Hz

Tab. 4: Die Konformationsabhängigkeit[72] der Kopplungskonstanten $^3J_{HH}$ und $^3J_{HF}$

Geht man davon aus, daß aus sterischen Gründen ein Rotamer bevorzugt wird, so trägt dessen Konformation naturgemäß am stärksten zum Meßbetrag der jeweiligen Kopplungskonstanten bei.
Empirisch wurde so festgestellt, daß $^3J_{HH}$ erythro (bzw. meso) stets größer ist als $^3J_{HH}$ threo (bzw. d,l).[58e,63,64,68]

Am Beispiel der BrF-Addukte an Maleinsäure- bzw. Fumarsäuredimethylester[68] (8 bzw. 9) sei dies erläutert (R=CH_3).





Man erkennt aus den Sägebockdarstellungen, daß bei der threo-Form eine kleine $^{3}J_{HH}$ gauche- und eine große $^{3}J_{HF}$ trans-Kopplung den entscheidenden Beitrag zum Meßwert der Kopplungskonstanten liefern, während die Situation bei der erythro-Form genau umgekehrt zu erwarten ist. Wie man der folgenden Tab. 5 entnehmen kann, werden diese Annahmen bestätigt.

	$^{3}J_{HH}$	$^{3}J_{HF}$	$^{2}J_{HF}$
threo-9	3.7	23.7	46.0
erythro-9	4.6	18.5	45.9

Tab. 5: Die Kopplungskonstanten der BrF-Addukte (Z)- und (E)-9[68]

Obwohl man nach dem bisher Gesagten die Bromfluorierung von Doppelbindungen als umfassend untersuchte Reaktion bezeichnen kann, werden die BrF-Addukte erst seit kurzem als Ausgangsverbindungen für die Synthese von Vinylfluoriden[69,73] verwendet. Bisher setzten sich nur Eckes und Hanack[73a] die Darstellung einer Reihe von Vinylfluoriden über die BrF-Addition und nachfolgender Dehydrobromierung zum Ziel, wobei jedoch in keinem Fall von einem stereospezifischen Reaktionsverlauf berichtet werden konnte, da entweder Olefine mit zwei identischen geminalen Substituenten oder arylsubstituierte Olefine eingesetzt wurden. Im ersten Fall ist eine Aussage zur Stereochemie prinzipiell nicht möglich, und bei arylsubstituierten Olefinen entsteht stets das thermodynamisch stabilste Produkt.

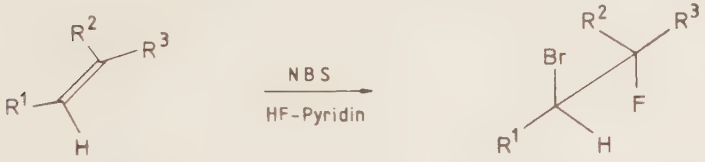
Die Konfigurationszuordnung bei den Vinylfluoriden ist mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie besonders leicht möglich.

So ist im ^{1}H-NMR-Spektrum die vicinale $^{3}J_{HF}$-Kopplung über eine Doppelbindung im Fall des trans-Isomeren stets größer als im Fall des cis-Isomeren.[67,74,75] Typische Werte liegen um 20 Hz für $^{3}J_{HF}$ cis und um 37 Hz für $^{3}J_{HF}$ trans.

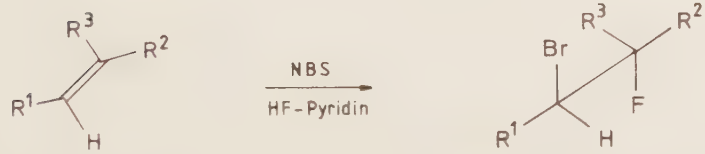
In der vorliegenden Arbeit bestand nun einerseits die Notwendigkeit, cis- und trans-3-Fluor-3-hexen zu synthetisieren, andererseits aber war wenig über den stereochemischen Verlauf der Vinylmonofluoridsynthese bekannt. Daher lag es nahe, durch die Untersuchung der Regio- und Stereochemie bei der Darstellung nicht nur der benötigten 3-Fluor-3-hexene, sondern auch noch von einigen anderen 1,2-dialkylsubstituierten Fluorolefinen Näheres über die Stereochemie dieser Reaktion in Erfahrung zu bringen.

2.3.2. Herstellung und Stereochemie der BrF-Addukte 11a-d

Durch Umsetzung der stereoisomeren Olefine cis- bzw. trans-10a-d mit der äquivalenten Menge N-Bromsuccinimid (NBS) in einem Gemisch aus Ether und dem Pyridin-HF-Komplex bei 0 bis + 5 °C, erhielt man nach hydrolytischer Aufarbeitung und Destillation des Rohproduktes die BrF-Addukte 11a-d als klare, farblose Flüssigkeiten in 43 - 62 % Ausbeute.



cis – 10a-d threo – 11a-d



trans – 10a-d erythro – 11a-d

a: $R^1 = R^2 = CH_3$; $R^3 = H$. b: $R^1 = R^2 = C_2H_5$; $R^3 = H$.

c: $R^1 = CH(CH_3)_2$; $R^2 = CH_3$; $R^3 = H$. d: $R^1 = CH_3$; $R^2 = C_2H_5$; $R^3 = CH_3$.

Aufgrund der verschiedenen $^3J_{HF}$- und $^3J_{HH}$-Kopplungen ließen sich bei allen Verbindungen bis auf 11b die threo- und erytho-Isomeren identifizieren, siehe Tab. 6.

11		$^3J_{HH}$ [Hz]	$^3J_{HF}$ [Hz]	δ des zu Brom geminalen Protons
a	threo	4	a	~ 4.6 (mc)
	erythro	6	a	~ 4.5 (mc)
b	threo	a	a	3.85 (mc)
	erythro	4	a	~ 3.9 (mc)
c	threo	4.5	22	3.73 (ddd)
	erythro	9	5	3.87 (ddd)
d	threo	—	10.5	4.13 (dq)
	erythro	—	7	4.08 (dq)

a: Kopplungskonstante nicht ablesbar

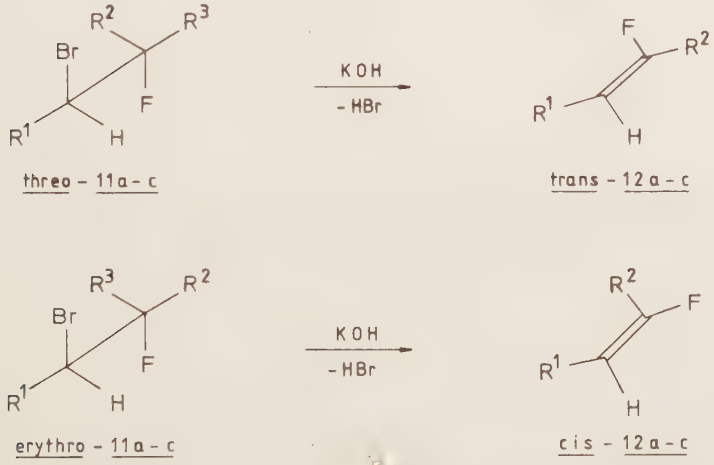
Tab. 6: Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J der threo- und erythro-Verbindungen 11a-d

Die in Tab. 6 zusammengefaßten Daten bestätigen dort, wo die Werte ablesbar sind, den mehrfach beschriebenen Befund, daß $^3J_{HH}$-Kopplungen bei den threo-Verbindungen kleiner sind als bei den erythro-Isomeren, während dies bei den $^3J_{HF}$-Kopplungen gerade umgekehrt ist.
Weiterhin geht aus den ^{1}H-NMR-Spektren hervor, daß die BrF-Additionen an die 1,2-dialkylsubstituierten Alkene 10a-d mit einer Stereoselektivität ≥ 98 % erfolgen (Nachweisgrenze des verwendeten NMR-Gerätes). Die außerdem bei threo- und erythro-11a durchgeführte gaschromatographische Analyse zeigte sogar, daß die Selektivität der Reaktion > 99,5 % beträgt. Bei den BrF-Addukten 11b war im ^{1}H-NMR-Spektrum wegen der starken Signal-Überlagerung des zum Halogenatom geminalen Protons durch andere Signale die eindeutige Ermittlung der Kopplungskonstanten nur für den $^3J_{HH}$-Wert der erythro-

Verbindung möglich. Die Isomerenreinheit der durch Dehydrobromierung von threo- und erythro-11b gebildeten Fluorolefine (Kap. 2.3.3) zeugte aber indirekt von der sterischen Einheitlichkeit (⩾ 98 %) der BrF-Addukte.

2.3.3. Fluorolefine trans- bzw. cis-12a-c

Die Dehydrobromierung der BrF-Addukte threo- und erythro-11a-c wurde in Anlehnung an ein von Eckes und Hanack[73a] vorgeschlagenes Verfahren durchgeführt.
Man tropfte dabei 11a-c zu einer auf 130 - 140 °C erwärmten



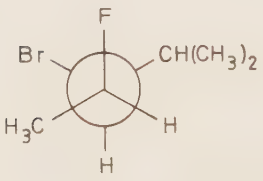
a: $R^1 = R^2 = CH_3$; $R^3 = H$. b: $R^1 = R^2 = C_2H_5$; $R^3 = H$.

c: $R^1 = CH(CH_3)_2$; $R^2 = CH_3$; $R^3 = H$.

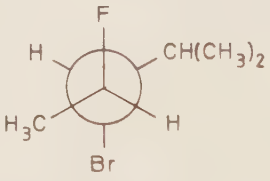
Lösung von Kaliumhydroxid in Ethylenglykol und fing die rohen Monofluorolefine in einer auf 0 °C gekühlten Vorlage

auf. Durch fraktionierte Destillation wurden die reinen Fluorolefine trans- und cis-12a-c erhalten.

Dabei zeigte sich eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom eingesetzten Diastereomeren, wobei die threo-Verbindungen schneller reagierten als die erythro-Isomeren. Dies wird bei einem Vergleich der jeweils bevorzugten Konformationen verständlich; am Beispiel von 11c - gezeichnet im energetisch jeweils günstigsten Fall - sei dies kurz erläutert:



threo - 11c



erythro - 11c

Man sieht deutlich, daß die für die Dehydrobromierung erforderliche anti-Anordnung von H und Br nur bei threo-11c der bevorzugten Konformation entspricht, während diese Anordnung bei erythro-11c nur in einer sterisch gehinderten, d. h. energiereichen Konformation möglich ist.

Wie schon in Kap. 2.3.1 erwähnt, spiegeln auch bei den Fluorolefinen 12a-c die $^{3}J_{HF}$-Kopplungen die Stereochemie der Produkte wider. Aus Literaturdaten[49,60,67,76] ergibt sich für die $^{3}J_{HF}$-cis-Kopplung ein Bereich von 20 - 25 Hz, während die $^{3}J_{HF}$-trans-Kopplungen zwischen 35 und 50 Hz liegen. Die in dieser Arbeit ermittelten Werte stehen damit in Übereinstimmung und sind in Tab. 7 festgehalten.

12		$^3J_{HF}$ [Hz]	δ [ppm]
a	cis	21	4.96
	trans	31	4.45
b	cis	21	4.86
	trans	36.5	4.38
c	cis	21	4.78
	trans	37	4.28

Tab. 7: Chemische Verschiebung δ und $^3J_{HF}$-Kopplungen der Fluorolefine 12a-c

Die Isomerenreinheit von 12a-c lag über der Nachweisgrenze des verwendeten NMR-Gerätes, also ≥ 98 %.
Damit können bei 1,2-dialkyl-substituierten Olefinen die trans-"BrF"-Addition und die trans-Dehydrobromierung als allgemeiner Reaktionsverlauf angegeben werden.

Zusätzlich zur Stereospezifität konnte an einem Beispiel (10d) auch die Regiospezifität der BrF-Addition nachgewiesen werden. Der Angriff von "$Br^{\oplus}$" erfolgte - im Einklang mit Literaturdaten[48,49,57] - im Sinne von Markownikow unter Bildung des stabilsten Carbeniumions, an das sich dann im zweiten Schritt $F^{\ominus}$ anlagerte.

2.4. Stereospezifische Synthese von cis- und trans-Monochlorolefinen

2.4.1. Allgemeines

Eine 1951 von Hoff und Mitarbeitern[77] publizierte zweistufige Synthese stellt bis heute die einzige ökonomische, in hohen Ausbeuten stereoselektiv verlaufende Methode zur Darstellung isomerenreiner 1,2-dialkylsubstituierter Monochlorolefine dar. Die Synthese verläuft über zwei Stufen:

1. Elektrophile Addition von Chlor an die Doppelbindung von Alkenen,

2. Dehydrochlorierung der vicinalen Dichloride mit Hilfe einer starken Base.

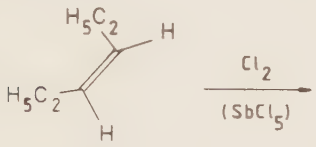
Die Stereospezifität des ersten Reaktionsschrittes wird auf ein intermediäres cyclisches Chloroniumion zurückgeführt,[64,78] welches von Olah und Mitarbeitern[79,80] kernresonanzspektroskopisch (^{1}H und ^{13}C) nachgewiesen werden konnte. Lewis-Säuren, wie Antimon(V)chlorid, finden bei der Reaktion als Katalysatoren Verwendung.

Eine Analyse der ^{1}H-NMR-Spektren und die Zuordnung zu den Diastereomeren ist aufgrund von Populationsunterschieden der verschiedenen Rotameren zwar prinzipiell möglich,[81,82,83] Spektren höherer Ordnung sind aber - wie es bei den vorliegenden 3,4-Dichlorhexanen der Fall ist - nicht mehr ohne größeren Rechenaufwand analysierbar.

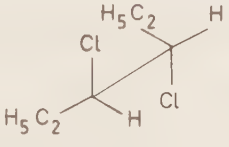
Da auch der zweite Syntheseschnitt, die Dehydrochlorierung, aus einer anti-periplanaren Konformation von Wasserstoff und Chlor stereospezifisch erfolgt,[84,85,86] können auf diesem Weg Monochlorolefine isomerenrein und in hohen Ausbeuten hergestellt werden.

2.4.2. d,l- bzw. meso-3,4-Dichlorhexan (d,l- bzw. meso-11e)

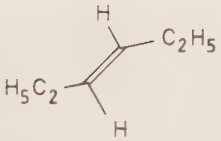
Die Herstellung dieser Dichloride erfolgte gemäß der Vorschrift von Hoff und Mitarbeitern.[77] Durch destillative Aufarbeitung der Reaktionslösung gelangte man in 80 bis 90 % Ausbeute zu den gewünschten Verbindungen. An Hand von Literaturangaben[87] war die Zuordnung der IR-Spektren zu den Diastereomeren möglich.



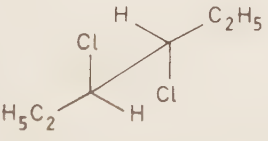
cis-10b



d,l-11e



trans-10b



meso-11e

Die ^{1}H-NMR-Spektren von d,l- bzw. meso-11e ließen zwar prinzipiell auch eine Unterscheidung der Diastereomeren zu, aufgrund des komplexen Spinsystems (ABXX'B'A') war jedoch die Stereochemie der Reaktion aus diesen Spektren nicht zu ermitteln.
Vor einigen Jahren wurde aber bereits von J. Štokr und Mitarbeitern[88] eine Analyse der Methinprotonensignale der 3,4-Dichlorhexane durchgeführt. Angaben zur chemischen Verschiebung dieser Signale fehlen allerdings. Die Linienform der dort dargestellten Methinprotonensignale stimmten aber mit denen im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgezeichneten

Signale genau überein. Die dadurch mögliche Zordnung bestätigte den stereospezifischen Verlauf der Chloraddition, wobei im ^{1}H-NMR-Spektrum die Konzentration des jeweiligen anderen Isomeren unter der gerätebedingten Nachweisgrenze lag; die Stereospezifität der Reaktion betrug somit sicher mehr als 97 %. Eine weitere Bestätigung der korrekten Zuordnung erbrachte ein Trendvergleich der chemischen Verschiebung der Methinsignale von d,l- bzw. meso-11e und den entsprechenden Werten der 2,3-Dihalogenbutane:[82] Diese Signale sind bei den d,l-Isomeren relativ zu denen der meso-Verbindungen nach tiefem Feld verschoben (vgl. Kap. 2.5.2).

	2,3-Dichlorbutan[82]	3,4-Dichlorhexan[a)]
meso	3.91 ppm	3.85 ppm
d,l	4.13 ppm	3.94 ppm

a) eigene Ergebnisse

Tab. 8: Chemische Verschiebung δ[ppm] der Methinprotonensignale von 2,3-Dichlorbutan und 3,4-Dichlorhexan.

2.4.3. trans- bzw. cis-3-Chlor-3-hexen (trans- bzw. cis-12e)

Das von Hoff und Mitarbeitern[77] vorgeschlagene Verfahren der Dehydrochlorierung von d,l- bzw. meso-3,4-Dichlorhexan - ca. 18stündiges Erwärmen der Reaktionsmischung (Propanol, Kaliumhydroxid, Dichlorid) auf 90 °C - wurde etwas abgewandelt:
Man tropfte das Dichlorid in eine auf 140 °C thermostatisierte Lösung von Kaliumhydroxid in Ethylenglykol; über eine kleine Destillationsbrücke wurde das entstehende Chlorolefin (Siedepunkt < 120 °C) kontinuierlich in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. cis- und trans-12e waren so in je-

weils 85 % Ausbeute isolierbar.

d,l - 11e trans - 12e

meso - 11e cis - 12e

An Hand der chemischen Verschiebung des Vinylprotons waren cis- und trans-12e eindeutig im ^{1}H-NMR-Spektrum zu unterscheiden (siehe Kap.3).
Die bei der gaschromatographischen Analyse ermittelten Retentionszeiten erlaubten ebenfalls eine eindeutige Zuordnung (Kapitel 4),wobei für cis-12e eine Isomerenreinheit von>99 % und für trans-12e von>98 % gefunden wurde (diese Werte waren auf ± 0,5 % reproduzierbar).

2.5. Stereospezifische Synthese von cis- und trans-Monobromolefinen

2.5.1. Allgemeines

Durch Bromolyse alkenyl-metallorganischer Verbindungen lassen sich substituierte Vinylbromide zwar stereospezifisch herstellen,[89,90,91] die Reaktionen sind jedoch in dem für unsere Zwecke erforderlichen 200 mmol-Maßstab nur unter

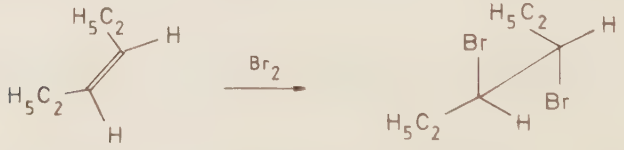
großem präparativen und finanziellen Aufwand durchzuführen.

Deshalb bot sich auch hier der bei den Fluoriden und Chloriden eingeschlagene Syntheseweg der elektrophilen Halogenaddition an Olefine mit anschließender Dehydrohalogenierung an. Auch die Bromaddition verläuft in polaren Lösungsmitteln unter Lichtausschluß nach einem ionischen Zweistufenmechanismus stereospezifisch trans.

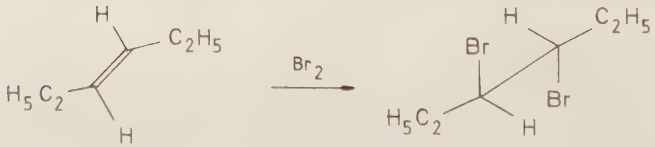
Ebenfalls spezifisch trans (E2-Mechanismus) erfolgt die Dehydrobromierung 1,2-dialkyl-substituierter Dibromide bei Verwendung protischer Lösungsmittel (Alkohole, Ethylenglykole).

2.5.2. d,l- bzw. meso-3,4-Dibromhexan (d,l- bzw. meso-11f)

Die Synthese der vicinalen Dibromide 11f erfolgte nach den Angaben von Schmitt und Boord,[93a] wobei die Lösung des jeweiligen Olefins in Chloroform während der Bromzugabe auf - 40 °C gehalten wurde. Nach destillativer Aufarbeitung konnten die Dibromide d,l- bzw. meso-11f in 80 bis 90 %-Ausbeute isoliert werden.



cis-10b d,l-11f



trans-10b meso-11f

Die Zuordnung der IR-Spektren war an Hand von Literaturdaten möglich.[87]

Aus den ^{1}H-NMR-Spektren konnten wie bei den Dichloriden die Kopplungen nicht ohne weiteres ermittelt werden; die Signale der Methinprotonen liegen aber bei dem d,l-Isomeren relativ zu den Signalen der meso-Verbindung wiederum bei tieferem Feld (vgl. Tab. 8):

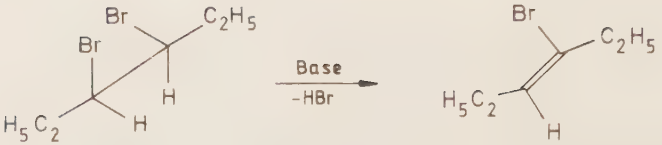
	2,3-Dibrombutan[81]	3,4-Dibromhexan[a)]
meso	4.07 ppm	4.08 ppm
d,l	4.38 ppm	4.10 ppm

a) eigene Ergebnisse

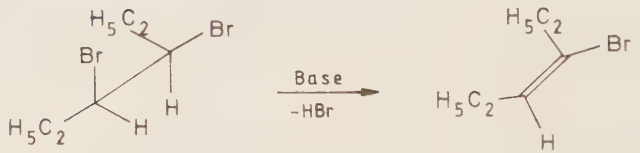
Tab. 9: Chemische Verschiebung δ[ppm] der Methinprotonensignale von 2,3-Dibrombutan und 3,4-Dibromhexan

2.5.3. trans- bzw. cis-3-Brom-3-hexen (trans- bzw. cis-12f)

Das bei der Dehydrochlorierung (Kap. 2.4.3.) erfolgreich angewandte Verfahren, bei dem das Dihalogenid zu einer über den Siedepunkt des Halogenolefins erwärmten Lösung von Kaliumhydroxid in Ethylenglykol getropft wurde, versagte hier. Aufgrund der schwächeren Kohlenstoff-Brom-Bindung erfolgte unter diesen Reaktionsbedingungen die Abspaltung von 2 Äquivalenten Bromwasserstoff und damit die Bildung von 3-Hexin. Wurde jedoch die Zugaberichtung umgedreht, d. h. die Base langsam zu der erwärmten Lösung des Dibromids gegeben, so erhielt man das jeweilige Monobromolefin isomerenrein (98 bis 99 %) in rund 80 % Ausbeute.



d,l-11f trans-12f



meso-11f cis-12f

Die Dehydrobromierung gelang jedoch auch unter sehr milden Bedingungen: Setzte man das Dibromid ohne Lösungsmittel mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecen-(7) (DBU)[94] oder 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]nonen-(5) (DBN)[95] bei 25 °C um, so erhielt man nach vierstündiger Reaktion und destillativer Aufarbeitung das isomerenreine Monobromolefin in 50 - 60 % Ausbeute. Der Nachteil dieses sonst eleganten Verfahrens liegt jedoch im hohen Anschaffungspreis der nur zu etwa 30 % zurückgewinnbaren Basen.

Die sterische Reinheit der nach einem der beiden Verfahren dargestellten Bromolefine betrug bei trans-12f >98 %, bei cis-12f >99 % (GC, ± 0,5 % reproduzierbar).

2.6. Stereospezifische Synthese von cis- und trans-Monojodolefinen

2.6.1. Allgemeines

Während Chlor- und Bromolefine bequem aus den Halogenaddukten der Olefine hergestellt werden können, sind die entsprechenden Jodverbindungen auf diesem Weg praktisch nicht zugänglich, denn vicinale Dijodide sind im allgemeinen instabil und zerfallen oft schon bei Raumtemperatur wieder in Jod und Olefin.[92,96,97] Jodolefine lassen sich somit durch Dehydrojodierungsreaktion nicht darstellen.

So mußte in diesem Fall auf eine bei den Bromiden erwähnte Synthese über alkenyl-metallorganische Verbindungen[89,90,91] zurückgegriffen werden.[98] Die folgende Tab. 10 soll die Stereospezifität der Jodolyse einiger häufig verwendeter metallorganischer Verbindungen aufzeigen.

	Metallalkenyl			
Jodalken	R-Al[89]	R-B[90]	R-Cu[99]	R-Li[100]
cis	72[a)]	1[b)]	"stereo-	"stereo-
trans	2	99	spezifisch"	spezifisch"

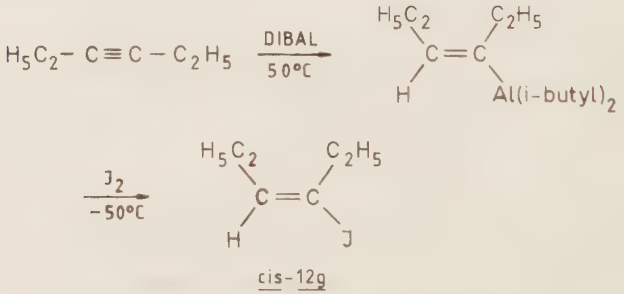
a) ausgehend von 3-Hexin und Diisobutylaluminiumhydrid

b) ausgehend von 1-Alkinen und Catecholboran

Tab. 10: Isomerenverteilung [%] der Jodolyseprodukte aus Alkenyl (= R)-aluminium, -bor, -kupfer und -lithiumverbindungen

2.6.2. cis-3-Jod-3-hexen (cis-12g)

Die Darstellung von cis-12g erfolgte über die Vinylaluminiumverbindung nach G. Zweifel und Mitarbeiter.[89] Der Umsetzung von 3-Hexin mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL, vgl. Kap. 2.2.1.) folgte die Jodolyse des Vinylalanats bei tiefer Temperatur. Die hydrolytische Aufarbeitung der resultierenden Reaktionsmischung erbrachte nach Destillation bei 44 bis 46 °C/3 Torr cis-12g in 60 % Ausbeute. Im ^{1}H-NMR-Spektrum war das andere Isomere nicht nachzuweisen, d. h. die Reaktion war zu mindestens 97 % stereospezifisch verlaufen. Eine gaschromatographische Analyse war nicht möglich, da sich die Verbindung auf den verwendeten Kapillarsäulen zersetzte.



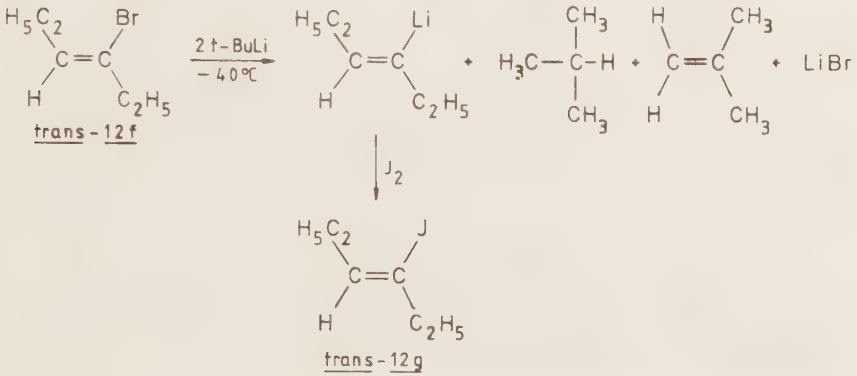
cis-12g

Die thermische Labilität der Kohlenstoff-Jod-Bindung zeigte sich in der selbst bei - 78 °C meist schon nach wenigen Minuten auftretenden Verfärbung der Substanz durch Jod.

2.6.3. trans-3-Jod-3-hexen (trans-12g)

Der Methode von Neumann und Seebach[100] entsprechend wurde isomerenreines Vinylbromid trans-12f mit einer zweifach äquimolaren Menge t-Butyllithium in Ether bei - 40 °C umgesetzt. Nach Jodolyse und destillativer Aufarbeitung erhielt man isomerenreines trans-12g in 70 % Ausbeute

(NMR: >97 % trans). An Hand der chemischen Verschiebung des Vinylprotons im ^{1}H-NMR-Spektrum ließ sich dieses Isomere eindeutig identifizieren. Wie beim cis-Isomeren war auch hier wegen der Zersetzlichkeit der Verbindung keine gaschromatographische Analyse möglich.



3. VERGLEICH DER ^{1}H-KERNRESONANZSPEKTREN VON cis- UND trans-12b,e,f,g

3.1. Allgemeines

Die Größe einer chemischen Verschiebung δ in ^{1}H-NMR-Spektren stellt einen guten Indikator für die Elektronendichte an dem betrachteten Atom dar. So zeigt z. B. die chemische Verschiebung der α-Protonen in Methyl- und Ethylhalogeniden[101] eine deutliche Abhängigkeit von der Elektronegativität des Halogenatoms: Je stärker der -I-Effekt, desto größer ist die Entschirmung und damit die Tieffeldverschiebung dieser Protonensignale. Die Signale der β-Protonen in den Ethylderivaten weisen dagegen den genau umgekehrten Trend auf, d. h. die geringste Tieffeldverschiebung tritt bei der Fluorverbindung auf; erklärt wird dieses Verhalten mit einem magnetischen Anisotropieeffekt.[101]

In der homologen Reihe der vier Monohalogenbenzole[102] weisen die δ-Werte der ortho- und para-Protonen einen ähnlichen Gang auf wie die der oben erwähnten α-Protonen: Während im Fluorbenzol die Signale sowohl der ortho- als auch der para-Protonen relativ zu Benzol deutlich hochfeldverschoben sind, erfolgt bei den ortho-Protonen mit steigendem Halogengewicht eine immer stärkere Tieffeldverschiebung, die bei Jodbenzol schließlich 24 Hz unter dem Wert von Benzol liegt; dagegen erfolgt bei den Protonen in para-Position zwar vom Fluor- zum Jodderivat ebenfalls eine stetige Tieffeldverschiebung, die aber viel schwächer ausgeprägt ist, wie man der folgenden Tabelle 11 entnehmen kann.

Die Autoren führen die bei den ortho-Protonen erhaltenen Werte auf magnetische Anisotropieeffekte zurück (induktive und mesomere Effekte werden ausgeschlossen) und verweisen dabei auf die bei den Methyl- und Ethylhalogeniden erhaltenen Ergebnisse, während für die Veränderungen der para-Werte

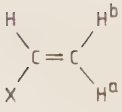
Substituent	Verschiebung [Hz] relativ zu Benzol	
	ortho	para
H	0	0
F	+ 18.5	+ 13.0
Cl	- 1.2	+ 7.0
Br	- 13.4	+ 1.8
J	- 24.0	+ 2.0

Tab. 11: ^{1}H-NMR-Verschiebungen (Hz) der ortho- und para-Protonen in Monohalogenbenzolen relativ zu Benzol[102]

"hauptsächlich Resonanzeffekte"[102] verantwortlich gemacht werden. Auch Vinylfluorid, -chlorid und -bromid[103] wurden ^{1}H-kernresonanzspektroskopisch untersucht; für die beobachteten chemischen Verschiebungen machten die Autoren sowohl die möglichen Resonanzstrukturen als auch die damit verbundene Verteilung der anisotropen π-Elektronen über drei Atome verantwortlich, ohne jedoch näher auf die in der folgenden Tab. 12 festgehaltenen Ergebnisse einzugehen.

Wie man dieser Tabelle entnehmen kann, erfolgt wie bei den Monohalogenbenzolen mit zunehmendem Halogengewicht eine immer stärkere Tieffeldverschiebung der vicinalen Protonen.

Aufgrund der oft vagen Erklärungen für die Veränderungen der chemischen Verschiebungen erschien es reizvoll, eine etwas ausführlichere vergleichende Analyse der ^{1}H-NMR-Spektren von den im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten 3-Halogen-3-hexene durchzuführen.



X	H^a [ppm]	H^b [ppm]
F	4.37	4.03
Cl	5.52	5.44
Br	5.88	6.03

Tab. 12: Chemische Verschiebung δ[ppm] im ^{1}H-NMR der cis- und trans-Protonen monosubstituierter Vinylverbindungen.[103]

3.2. Eigene Ergebnisse

Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungen der Methyl- und Methylenprotonen weisen bei den Monohalogenolefinen 12b,e,f und g zu geringe Unterschiede auf, als daß sie eine a priori-Zuordnung der Spektren ermöglichten. Jedoch lassen sich die Verbindungen an Hand der chemischen Verschiebungen der Vinylprotonen,[104] die im typischen Bereich von etwa 4.5 bis 6.5 ppm liegen, identifizieren. Ein Vergleich dieser Verschiebungen in der homologen Reihe der vier 3-Halogen-3-hexene zeigte zumindest bei den cis-Verbindungen einen bemerkenswert stetigen Gang.

Die Spektren der cis- bzw. trans-Isomeren sind in den folgenden beiden Abbildungen 1 und 2 wiedergegeben.

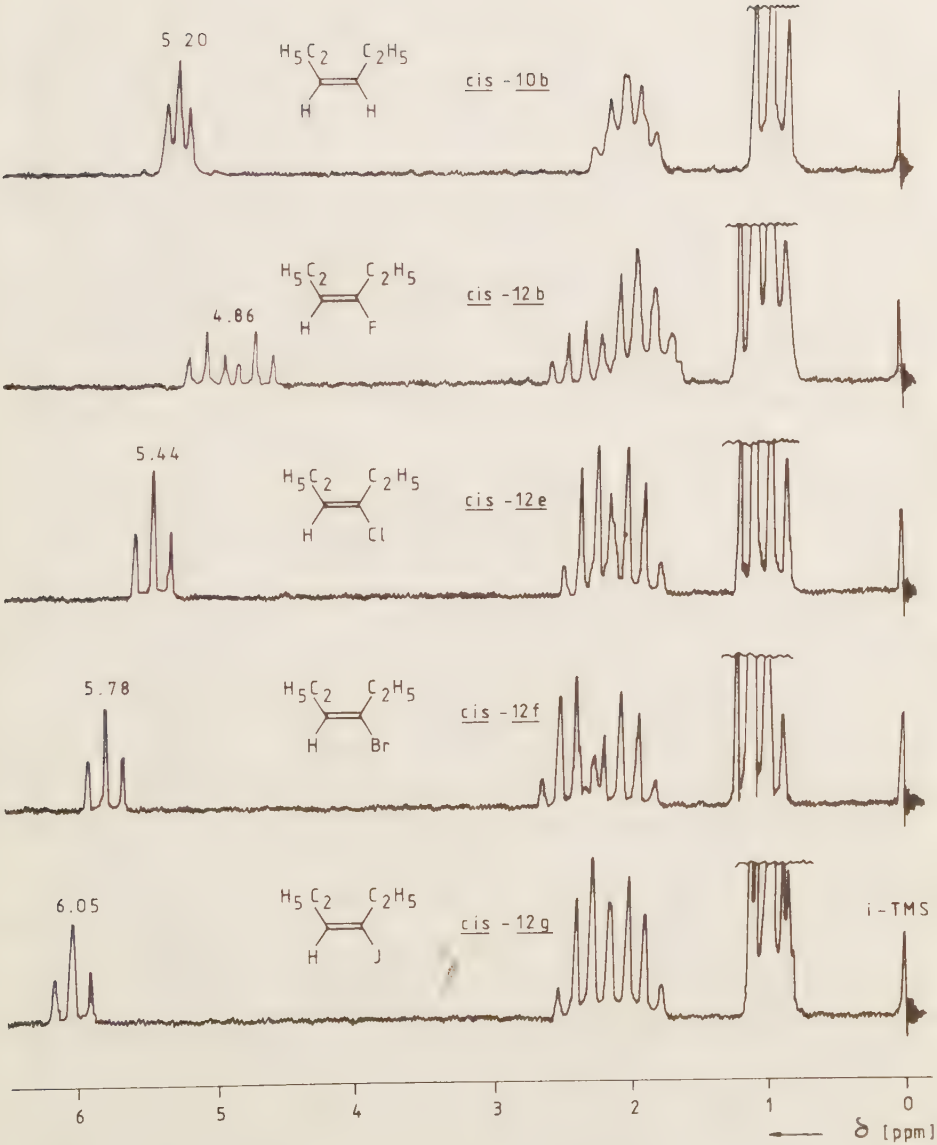


Abb. 1: ^{1}H-NMR-Spektren (60 MHz) von cis-10b,12b,e,f,g

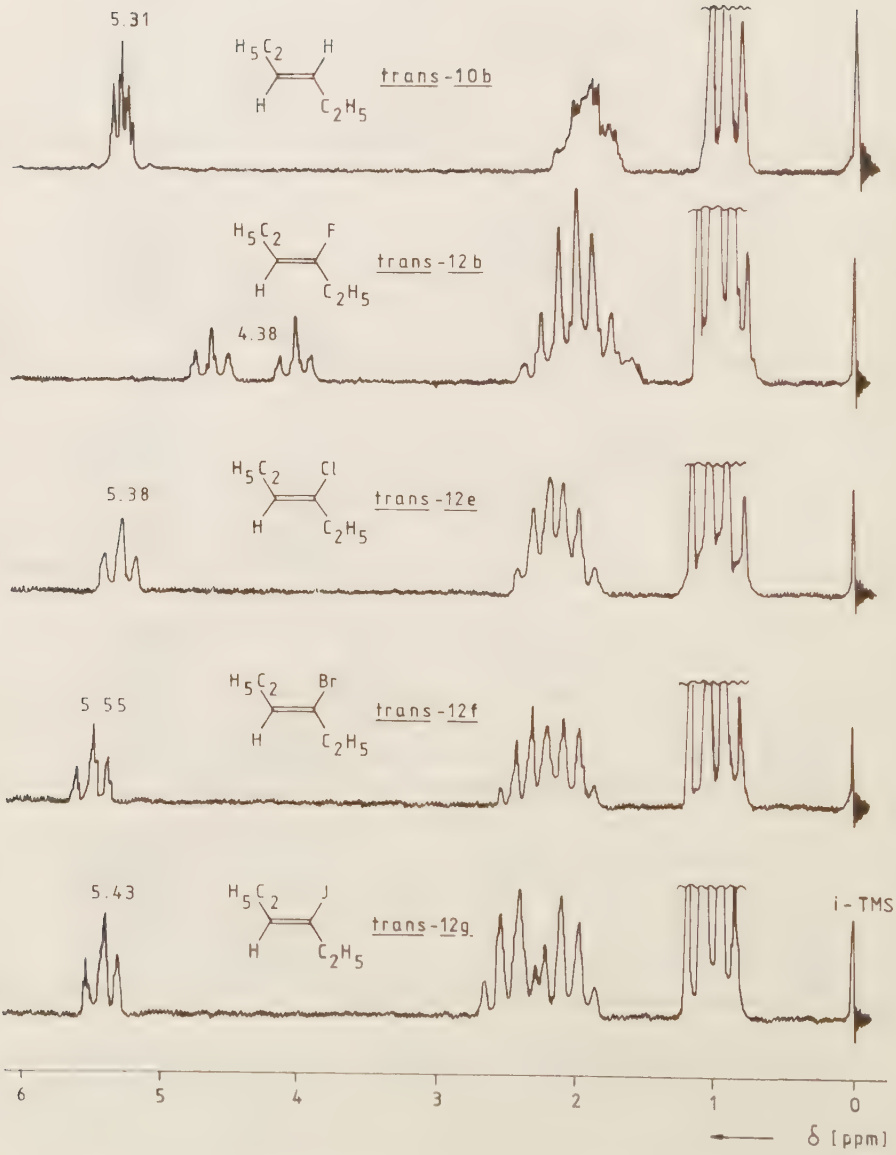
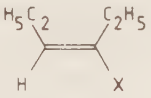
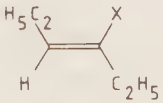


Abb. 2: ^{1}H-NMR-Spektren (60 MHz) von trans-10b,12b,e,f,g

Für die Änderung der chemischen Verschiebung δ olefinischer Protonen mit der Variation von Substituenten wurde eine empirisch ermittelte Formel[105] aufgestellt, die bei der Anwendung auf die 3-Halogen-3-hexene zwar nicht zu numerisch richtigen δ-Werten führt, aber doch den allgemeinen Trend im Gang der chemischen Verschiebungen erkennen läßt: Die Signale olefinischer Protonen, die cis zu einem Halogensubstituenten stehen, sind relativ zu denen der trans-Isomeren nach tiefem Feld verschoben. In der folgenden Tab. 13 werden die für die Isomerenpaare der 3-Halogen-3-hexene experimentell ermittelten Daten zusammengefaßt und den nach W. Simon und Mitarbeitern[105] berechneten Werten gegenübergestellt.



cis



trans

Verbindung	X	exp. [ppm]	ber.	exp. [ppm]	ber.
10b	H	5.20	5.42	5.31	5.48
12b	F	4.86	5.02	4.38	4.46
12e	Cl	5.44	5.60	5.38	5.61
12f	Br	5.78	6.33	5.55	6.03
12g	J	6.05	6.69	5.43	6.36

Tab. 13: Experimentell ermittelte und berechnete Werte der chemischen Verschiebung δ[ppm] der Vinylprotonen von cis- und trans-10b,12b,e,f und g

Noch signifikanter als die Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen den cis- und trans-Isomeren ist die stetige Zunahme der Tieffeldverschiebung mit steigendem

Halogengewicht. Bei den trans-Isomeren fällt nur die Jodverbindung mit einem zu niedrigen δ-Wert aus dem Rahmen. Davon abgesehen zeigen die Spektren in der Reihenfolge F < Cl < Br < J eine immer stärkere Entschirmung des Vinylprotons. Da die Lage der chemischen Verschiebung einen empfindlichen Indikator der elektronischen Umgebung eines bestimmten Atoms darstellt, lassen sich daraus qualitative Rückschlüsse auf die Veränderung der elektronischen Struktur mit den Substituenten ziehen: Halogenatome können sowohl induktiv (aufgrund ihrer hohen Elektronegativität über σ-Bindungen) als auch mesomer (durch π-Bindungen ihrer freien Elektronenpaare) mit benachbarten Atomen oder Gruppen in Wechselwirkung treten.

Der induktive Effekt nimmt parallel zur Elektronegativität in der Reihenfolge F > Cl > Br > J ab. Dieser Faktor allein hätte zur Folge, daß die Abschirmung benachbarter Atome in der gleichen Richtung zunimmt. Bei den Vinylhalogeniden 12b,e,f,g wird aber genau der umgekehrte Trend beobachtet. Somit muß die Wechselwirkung der freien Halogenelektronenpaare mit dem olefinischen π-System eine entscheidende Wirkung auf die Elektronendichteverteilung im π-System ausüben. Dies kann auf folgende Mesomeriemöglichkeit zurückgeführt werden, die z.B. auch als Grund für das erstaunlich niedrige Dipolmoment[106] von Vinylchlorid angesehen wird:

Die Größe dieses +M-Effektes, d. h. das Ausmaß der "back-donation", nimmt in der Reihe der Halogene von Jod zum Fluor hin zu.[107] Somit müßte die oben gezeigte dipolare Grenzformel bei einem Fluorolefin in erster Näherung den größten Beitrag zur tatsächlichen Elektronendichteverteilung

liefern. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch die aufgezeichneten Spektren bestätigt: Die chemische Verschiebung δ des Vinyltripletts bei den Monofluorolefinen 12b liegt bei deutlich höherem Feld als die der zugrundeliegenden Olefine 10b (siehe Tab. 13). Während die Vinylsignale der Chlorisomeren 12e etwa die gleichen δ-Werte aufweisen wie die der Olefine 10b, sind die Bromide und Jodide mehr nach tiefem Feld verschoben (nur der Wert des trans-Vinyljodids 12g liegt zwischen dem des Chlorids 12e und des Bromids 12f).

Neben dieser Interpretation, die auf der Delokalisierung der Elektronen, d. h. auf mesomeren Effekten basiert, ist jedoch auch eine andere Erklärung für die Veränderung der chemischen Verschiebung mit der Variation des Halogensubstituenten möglich: Bei photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen von Perfluorolefinen wurde festgestellt, daß diese Verbindungen relativ zu den entsprechenden Olefinen zwar in ihren σ-Molekülorbitalen erheblich stabilisiert werden, gleichzeitig aber eine starke abstoßende Wechselwirkung der freien Fluororbitale mit dem olefinischen π-System auftritt ("Perfluoreffekt").[108,109] Unter der Annahme, daß derartige Effekte auch bei weniger vollständig fluorierten Alkanen auftreten,[108] läßt sich die in unserem Fall beobachtete Hochfeldverschiebung des Vinylsignals mit einer durch starke abstoßende Wechselwirkung entstehenden Erhöhung der π-Elektronendichte am olefinischen β-Kohlenstoff erklären. Da die p_π-π-Wechselwirkung in der Reihe $F > Cl > Br > J$ abnimmt,[106,110,111] muß logischerweise auch der abstoßende Charakter zwischen Halogen-p-Orbital und Kohlenstoff-π-Bindung, und damit die durch Coulomb-Abstoßung hervorgerufene Polarisierung der Doppelbindung abnehmen.

Beide Erklärungen für die Erhöhung der Ladungsdichte am β-Kohlenstoff, der +M-Effekt des Halogenatoms und die Abstoßung zwischen den freien Halogenelektronenpaaren und dem π-System, weisen in die gleiche Richtung und können

somit unter Berücksichtigung des -I-Effektes der Halogene den beobachteten Trend der chemischen Verschiebungen erklären: Bei den Fluorolefinen 12b ist die Wechselwirkung zwischen Fluor und dem π-System der Doppelbindung maximal, da jeweils 2p-Orbitale in Wechselwirkung treten. Dem elektronenziehenden -I-Effekt steht damit eine Verschiebung der π-Elektronen zum olefinischen β-Kohlenstoff gegenüber, die den -I-Effekt überkompensiert: Im Vergleich zu den Olefinen 10b sind die Vinylsignale der Fluorverbindungen um 0.5 bis 1 ppm hochfeldverschoben.

Bei den Chlorolefinen 12e halten sich die elektronischen Effekte etwa die Waage, denn die chemischen Verschiebungen der Vinylprotonen von 10b und 12e sind nahezu gleich. Bei den Bromiden 12f und den Jodiden 12g dagegen überwiegt immer mehr der induktive den mesomeren Effekt, was eine zunehmende Tieffeldverschiebung zur Folge hat.

An dieser Stelle seien auch noch zwei andere olefinische Verbindungsklassen zum Vergleich angeführt, nämlich Enamine und Enolether.

Stickstoff und Chlor besitzen auf der Elektronegativitätsskala nach Pauling den gleichen Wert 3.0. Während in den Enaminen das freie Orbital des N-Atoms, das wie Kohlenstoff in der 2. Periode steht, mit den π-Elektronen der Doppelbindung in Wechselwirkung treten kann, ist dies - größenbedingt - bei Chlor nicht mehr so gut möglich. Die Elektronendichte am β-C-Atom sollte daher bei Enaminen größer sein als bei Vinylchloriden und zu einer Resonanz des Vinylprotons bei höherem Feld führen, was durch die experimentellen Daten bestätigt wird: Die im allgemeinen für Enamine[112] zu findenden δ-Werte liegen zwischen 4.0 und 4.7 ppm, entsprechen also in ihrer Größenordnung eher denjenigen der Vinylfluoride (4.0 - 4.9).[67]

Auch die für Enolether bekannten chemischen Verschiebungen der β-Protonen passen in den gesteckten Rahmen: Typische

δ-Werte liegen zwischen 3.1 und 4.2 ppm[113] und werden ebenfalls auf eine Wechselwirkung der freien Elektronenpaare des Heteroatoms mit den π-Elektronen der Doppelbindung zurückgeführt.

Die realen elektronischen Verhältnisse in den mit elektronegativen Atomen substituierten Vinylverbindungen sind sicherlich viel zu kompliziert, um durch das einfache Wechselspiel von -I-und +M-Effekten dargestellt werden zu können, doch lassen sich die experimentellen Befunde mit Hilfe dieser einfachen Modellvorstellungen befriedigend erklären.

4. ENTWICKLUNG EINER HOCHWIRKSAMEN KAPILLARSÄULE ZUR GASCHROMATOGRAPHISCHEN ANALYSE VON OLEFINISOMEREN-GEMISCHEN

Die Aussagekraft einer Arbeit, die im Zusammenhang mit Isomerenverhältnissen steht, wird bestimmt von der Möglichkeit, selbst sehr kleine Veränderungen dieses Verhältnisses analytisch exakt erfassen zu können. Dies ist insbesondere dann unerläßlich, wenn - wie im Rahmen der vorliegenden Arbeit - im 3mmol-Maßstab gearbeitet wird.

Es ist bekannt, daß Silber(I)kationen mit Olefinen reversibel Komplexe bilden.[114] Aufgrund der Tatsache, daß die Komplexbildungskonstanten für cis-Olefine größer sind als für deren trans-Isomeren, wird mit Silbersalzen behandeltes Trägermaterial für die gaschromatographische Trennung von Olefinisomerengemischen eingesetzt.

So wurde zunächst im Rahmen dieser Arbeit das von Sargent und Browne[5] für die Isomerentrennung von cis- und trans-3-Hexen eingesetzte Säulenmaterial verwendet: Säulenlänge: 2.40 m; Füllung: Chromosorb P, das zu 20 % mit 30 % Silbernitrat/Glycerin beschichtet war; die Angabe des Säulendurchmessers fehlt. Trotz Variation sämtlicher Parameter bei der Herstellung des Trägermaterials, der Füllung und beim Betrieb der uns zur Verfügung stehenden Stahlsäulen (2 mm Innendurchmesser), konnte kein befriedigendes Trennergebnis erzielt werden. Sofern cis- und trans-Isomere überhaupt getrennt wurden, verhinderte starkes "tailing" die sinnvolle Auswertung der aufgezeichneten Signale.

Erste Versuche auf einer mit Polyethylenglykol 400 beschichteten 90 m langen Glaskapillare waren dagegen ermutigend: Die Vinylhalogenide konnten sehr gut von den Olefinen getrennt werden; die Trennung der Olefin-Isomerenpaare blieb jedoch unbefriedigend. Doch erbrachten weitere Experimente mit Glaskapillarsäulen, die mit Silbernitrat/Glycerin be-

schichtet waren, bald optimale Trennungen bezüglich sämtlicher cis- und trans-Isomeren, sowohl der Monohalogenolefine wie auch der Olefine! Nach reproduzierbaren Versuchen mit 15 Glaskapillarsäulen verschiedener Länge lassen sich folgende Angaben zu einer Kapillarsäule machen, die für die Trennung von (ca.)C_3-C_9 Olefinen und ihrer Monochlor- und -bromderivate geeignet ist.

a) Bei einem Kapillardurchmesser von 0.25 - 0.30 mm liegt die optimale Säulenlänge der AR-Glaskapillare zwischen 60 und 100 m; je höher das Molekulargewicht der zu analysierenden Verbindungen ist, desto kürzer kann die Säule sein.

b) Die "Beschichtung" der mit HCl-Gas angeätzten Kapillare erfolgt mit einer 30prozentigen Lösung von Silbernitrat in wasserfreiem Glycerin, das zur Verringerung der Viskosität mit Methanol im Verhältnis 1 : 4 gemischt wurde. Diese Lösung wird mit einem Stickstoffdruck von 2 kg/cm^2 in die Kapillare gedrückt. Ist die Füllung erfolgt, bläst man das Methanol mit dem gleichen Druck aus der Kapillare. An der Kapillarwand bleibt dann ein dünner Silbernitrat/Glycerinfilm zurück. Um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen, empfiehlt sich schließlich ein etwa zwölfstündiges Thermostatisieren der Säule auf ≤ 35 °C (Stickstoffdruck ca. 1 kg/cm^2).

c) Die optimale Betriebstemperatur der Säule hängt vom speziellen Trennproblem ab, sollte aber für längere Zeit 35 °C nicht überschreiten, da sonst eine schnelle Desaktivierung der Säule erfolgen kann.

d) Da der für die vorliegende Arbeit benützte Gaschromatograph (Varian 1400) eine exakte Thermostatisierung des Säulenofens erst ab etwa 80 °C erlaubte, mußte nach einer Möglichkeit gesucht werden, um mit diesem Gerät die für unsere Zwecke erforderliche, sehr viel niedrigere Säulentemperatur erreichen und konstant halten zu können. Als

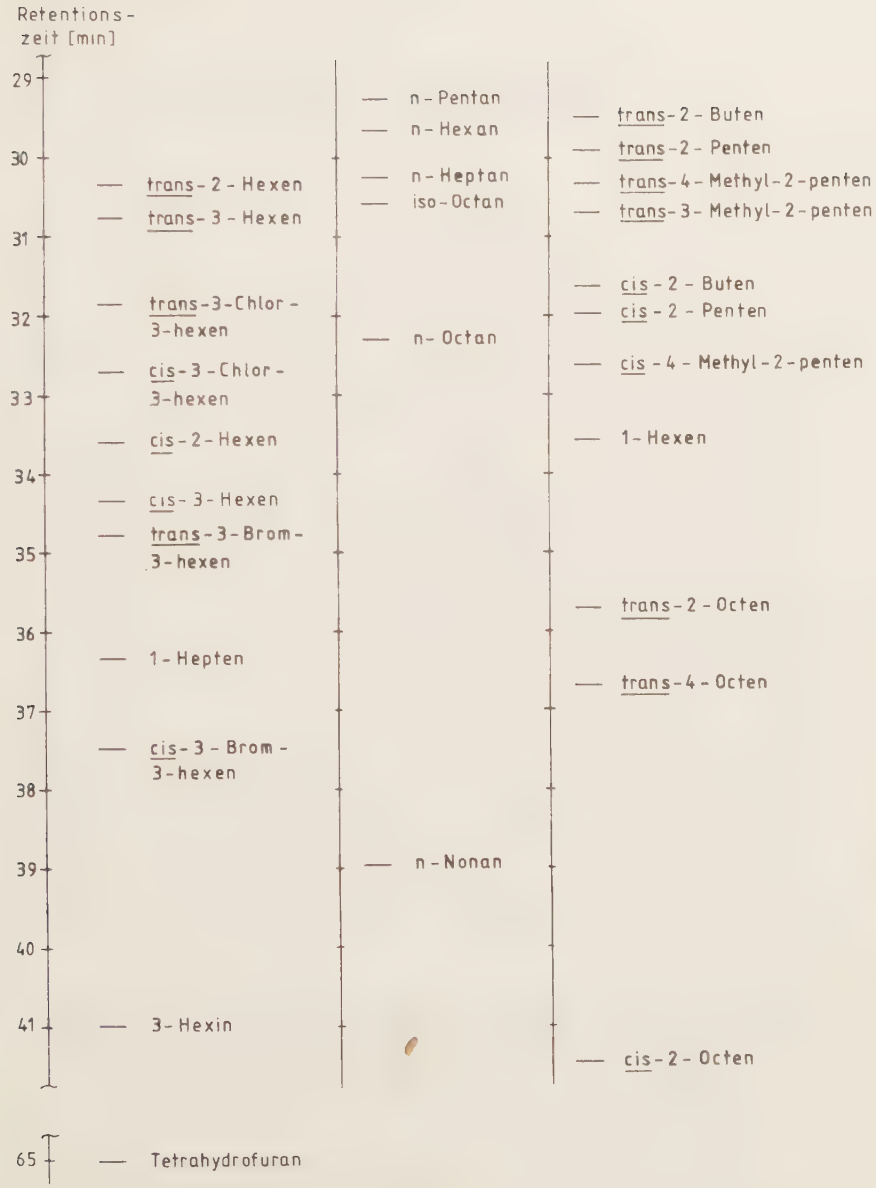
die beste und mit einfachen Mitteln zu erreichende Lösung erwies sich folgende Anordnung: Mit Hilfe eines an einen Kryostaten angeschlossenen PVC-Schlauches, den man in drei Windungen an der Innenseite des Säulenofens entlangführte, stellte man einen auf 5 °C ± 0,5 °C thermostatisierten Kühlmittelkreislauf her. Zusammen mit der ebenfalls thermostatgesteuerten Heizung des Säulenofens war so die Einstellung der gewünschten Säulentemperatur zwischen 10 °C und 30 °C mit genügender Konstanz (ca. ± 0,2 °C) möglich. Zu diesem Zweck wurde auch der Asbestgehäusedeckel entfernt und durch eine mit Aluminiumfolie verkleidete Styroporplatte (20 mm) ersetzt. Ein Stockthermometer erlaubte die genaue Kontrolle der Säulentemperatur.

e) Der Stickstoff-Trägergasdruck (in kg/cm^2) sollte bei etwa 1/100 der Säulenlänge (in Metern), der "split" zwischen 50 und 100 ml/min liegen.

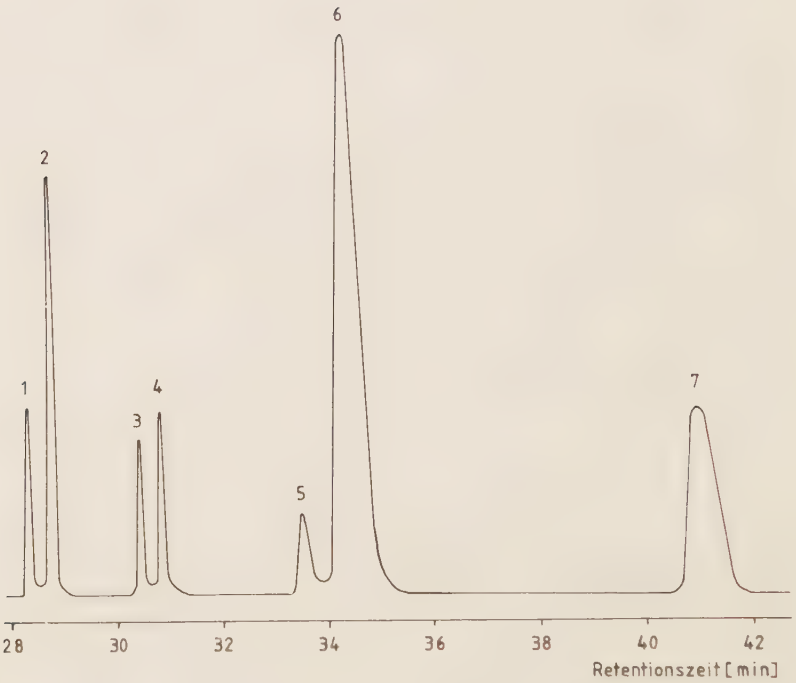
f) Die Kapazität der Kapillare ist naturgemäß sehr gering. Einspritzungen von 0.7 bis 1.0 µl Lösung, die 20 - 40 % Analysensubstanz enthielt, und die Einstellung des Chromatographen auf größte Empfindlichkeit, zeigten die besten Resultate.

g) Bei Dauerbetrieb und Einspritzung z. B. von halogenidhaltigen Lösungen kann mit einer Lebensdauer der Kapillarsäule von mindestens 6 Monaten gerechnet werden.

Tabelle 14 zeigt die Trennfähigkeit einer typischen 100 m langen Kapillarsäule unter folgenden Gerätebedingungen: Trägergasdruck (N_2) 1.0 kg/cm^2; "Split" 100 ml/min; Säulentemperatur 23 °C ± 0.2 °C; Injektions- und Detektorblocktemperatur 100 °C.



Tab. 14: Typische, mit einer 100 m langen Kapillarsäule erzielten Retentionszeiten [min] der in dieser Arbeit verwendeten sowie einiger anderer ausgewählter Verbindungen



1: n-Pentan; 2: n-Hexan; 3: trans-2-Hexen; 4: trans-3-Hexen;
5: cis-2-Hexen; 6: cis-3-Hexen; 7: 3-Hexin.

Abb. 3: Typisches Gaschromatogramm, das durch Einspritzung von 0.15 µl des zu trennenden Gemisches in die in Tab. 14 charakterisierte Kapillarsäule erhalten wurde.

5. ELEKTRONENTRANSFER VON LITHIUMNAPHTHALID AUF 3-HALOGEN-3-HEXENE IN HOMOGENER PHASE

5.1. Umsetzungen und Produktanalysen

Für Elektronentransferreaktionen (ET-Reaktionen) in homogener Phase wurden bisher im allgemeinen die Natriumsalze[3,4,5] aromatischer Radikalanionen, insbesondere Natriumnaphthalid (NaN) verwendet. Der Einsatz von Natriumverbindungen hat jedoch zwei Nachteile, die mechanistische Untersuchungen erschweren können: Zum einen ist die Reaktivität der entstehenden natriumorganischen Verbindungen so groß, daß vor einer gezielten Protonierung (Deuterierung) bereits das Lösungsmittel deprotoniert (dedeuteriert) wird; zum anderen ist in unserem Fall die Konfigurationsstabilität der entstehenden Vinylanionen nur mit Lithium als Gegenion gesichert.[30] Daher wurden im Verlauf der vorliegenden Arbeit nur Lithiumnaphthalidlösungen (sofern nicht anders angegeben ~ 1.5 m in Tetrahydrofuran) verwendet.

Die Herstellung dieser Radikalanionlösungen erfolgte durch Zugabe einer definierten Menge fein geschnittenen Lithiumdrahtes zu einem Überschuß (10 mol-%) Naphthalin in trockenem Tetrahydrofuran. Die Mischung rührte man vor ihrer Verwendung über Nacht; sie wurde nie länger als zwei Tage (unter Stickstoff) aufbewahrt.

Die Reduktionen der isomerenreinen 3-Halogen-3-hexene erfolgten durch langsames Zutropfen der Naphthalidlösung (10 ml in 30 Min.), um einen möglichst isothermen Reaktionsverlauf zu erreichen. Nach hydrolytischer Aufarbeitung und Trocknung der organischen Phase führte man sofort die gaschromatographischen Analysen durch, deren Ergebnisse in Tab. 15 zusammengefaßt sind.

°C	Ausgangsverbindungen[a]					
	3-Chlor-3-hexene		3-Brom-3-hexene		3-Jod-3-hexen	
	cis-12e	trans-12e	cis-12f	trans-12f	cis-12g	cis-12g, 0,05m LiN
	Produktverhältnisse[b] cis : trans 10b [%]					
50	24 : 76	20 : 80	29 : 71	20 : 80	71 : 29	65 : 35
20	22 : 78	18 : 82	31 : 69	18 : 82	66 : 34	64 : 36
0	28 : 72	14 : 86	32 : 68	16 : 84	70 : 30	69 : 31
-20	48 : 52	12 : 88	32 : 68	15 : 85	64 : 36	67 : 33
-40	69 : 31	10 : 90	37 : 63	10 : 90	64 : 36	64 : 36
-60	64 : 36	6 : 94	45 : 55	8 : 92	57 : 43	61 : 39

a) cis- und trans-3-Fluor-3-hexen reagierten nicht mit Lithiumnaphthalid

b) Die Isomerenverhältnisse waren in einem Bereich von ± 4% reproduzierbar

Tab. 15: Die Isomerenverhältnisse der Reduktionsprodukte cis-10b : trans-10b nach Reaktion der Monohalogenolefine 12e,f,g mit ~1.5 m Lithiumnaphthalid (LiN) in THF. Jedes Einzelergebnis stellt den Mittelwert aus 5 Versuchen dar.

Die Ausbeutebestimmung erfolgte für jeden Halogentyp bei - 20 °C und 22 °C mit Hilfe von 1-Hepten als innerem Standard nach R. Kaiser.[115] Die Ergebnisse sind aus Tabelle 16 zu ersehen.

Halogen	Reaktionstemp.[°C]	Gesamtausbeute 3-Hexene[%]
Fluor	-20	0
	22	0
Chlor	-20	87
	22	85
Brom	-20	95
	22	70
Jod	-20	70
	22	65

Tab. 16: Gesamtausbeute an cis u. trans-3-Hexen bei der Reduktion der 3-Halogen-3-hexene mit Lithium-naphthalid

Anhand von Kontrollexperimenten konnte weiterhin gezeigt werden, daß

- die Reduktionsprodukte cis- und trans-10b unter den Reaktionsbedingungen konfigurationsstabil sind;
- bei unvollständiger und vollständiger Reduktion der Vinylchloride, -bromide und -jodide das gleiche Isomerenverhältnis cis/trans-10b entsteht;
- bei unvollständiger Reduktion keine Isomerisierung der Ausgangshalogenide stattfindet;
- die Reduktionsprodukte gleiches Adsorptionsverhalten an das als Trockenmittel verwendete Magnesiumsulfat aufweisen;
- bei Einspritzung von isomerenreinem trans-10b (Aldrich, > 99 %) im Verlauf der gaschromatographischen Analyse

selbst keine Isomerisierung auftritt; für cis-10b wurde deshalb ebenfalls Konfigurationsstabilität unter GC-Bedingungen angenommen.

5.2. Diskussion der Ergebnisse

Die isomeren 3-Fluor-3-hexene 12b konnten mit Lithiumnaphthalid selbst nach 48-stündiger Reaktion bei 25 °C nicht reduziert werden. Vinylfluoride lassen sich somit im Gegensatz zu Alkyl-[116,117] und Arylfluoriden[118] durch Lithiumnaphthalid nicht mehr reduzieren.

Die Umsetzungen der anderen 3-Halogen-3-hexene dagegen verliefen mit Ausbeuten von 65 - 95 % cis- und trans-10b (s. Tab. 16). Damit ist die Aussagekraft der in Tab. 15 zusammengefaßten Ergebnisse gewährleistet.

So führt die Reduktion der Chloride und Bromide bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C unabhängig von eingesetzten Isomeren zum nahezu gleichen Isomerenverhältnis der Reduktionsprodukte cis- und trans-3-Hexen, wobei das Gleichgewicht auf der Seite des thermodynamisch stabileren[119] trans-Isomeren liegt. Ferner nimmt mit sinkender Reaktionstemperatur bei allen vier Isomeren die Retention zu; am deutlichsten ist dies bei der Chlorverbindung cis-12e der Fall.

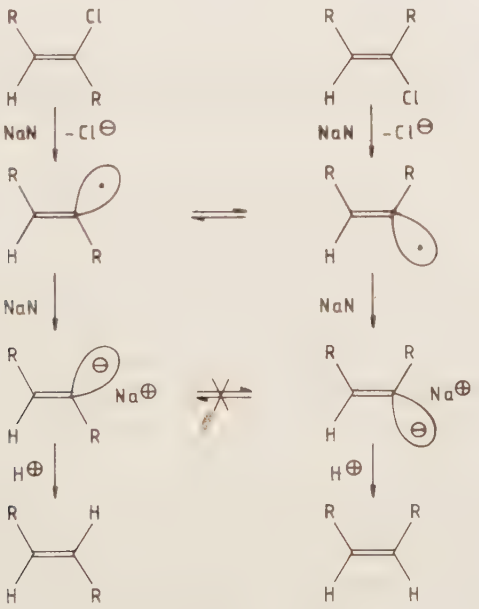
Beim Jodid cis-12g dagegen ließ sich beidesmal ein genau umgekehrter Temperatureffekt feststellen: Während bei 50 °C das Produktisomerenverhältnis cis-10b : trans-10b auf der Seite des thermodynamisch instabileren cis-10b liegt (71 : 29), nimmt die Retention mit sinkender Temperatur ab.

Die bei den cis-Verbindungen widersprüchlichen Resultate zwischen Chloriden und Bromiden einerseits und Jodiden andererseits zeigen eine Gemeinsamkeit: Die Halogen- und Temperaturabhängigkeit des ET in homogener Phase. Eine Ab-

hängigkeit dieser Art wurde bisher nur bei Systemen gefunden, die zu einem intramolekularen ET befähigt sind.[15,28]

Dies steht in deutlichem Gegensatz zu den bei homogenen ET-Reaktionen erhaltenen Ergebnissen sowohl von Garst[3] und Bank[4] (Alkylhalogenide) als auch von Sargent und Browne[5] (3-Chlor-3-hexene).

Die beiden letztgenannten Autoren stellten im Bereich von 0 bis 25 °C eine Isomerenverteilung der Reduktionsprodukte cis- und trans-3-Hexen fest, die sie als "nicht signifikant temperaturabhängig" bezeichneten, schlossen a priori die Bildung eines Hexenylchloridradikalanions aus und schlugen deshalb folgenden Reaktionsmechanismus vor (welcher im Prinzip mit dem allgemein für die Reduktion von Alkylhalogeniden durch Alkalimetallnaphthalid akzeptierten übereinstimmt):



R = C_2H_5; NaN = Natriumnaphthalid

Dabei wird im ersten Reaktionsschritt durch dissoziativen ET das stereolabile Vinylradikal gebildet. Da ausgehend vom cis-Halogenid zwischen 56 und 75, ausgehend von der trans-Verbindung aber 81 bis 85 % trans-3-Hexen erhalten wurden, ist nach Meinung dieser Autoren das Vinylradikal vor der Äquilibrierung abfangbar. Diese Aussage, die sich auf sehr wenige experimentelle Daten stützt, die mit nur einem Halogenid erhalten wurden, ist jedoch aus zwei Gründen nicht notwendigerweise plausibel. Erstens müßte die Geschwindigkeit des ET deutlich größer sein als die der Radikalinversion, deren Energiebarriere aber in der Größenordnung von nur einigen wenigen kcal liegen dürfte[29] (z. B. Methylvinylradikal ~ 2 kcal). So verliefen z. B. bisher auch alle Versuche erfolglos, Cyclopropylradikale, deren Inversionsbarrieren nach verschiedenen Berechnungen bei 1 - 5 kcal liegen,[120,121] vor ihrer Äquilibrierung intermolekular durch ET im homogenen System abzufangen.
Zweitens - und das wurde ja nur durch eine Prämisse ausgeschlossen - könnten die von Sargent und Browne ermittelten Ergebnisse auf das Abfangen der Halogenradikalanionen durch Natriumnaphthalid zurückzuführen sein.

Zur Überprüfung der von Sargent und Browne[5] ermittelten Ergebnisse wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die von diesen Autoren beschriebene Versuchsdurchführung, die durch eine schnelle Zugabe von Natriumnaphthalid zu cis-3-Chlor-3-hexen gekennzeichnet ist, mit Lithiumnaphthalid nachvollzogen und auf cis-3-Brom-3-hexen sowie einen größeren Temperaturbereich ausgedehnt. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 17 (S. 63) wiedergegeben.

Aus dieser Tabelle ist zu entnehmen, daß die von Sargent in dem kleinen Temperaturbereich zwischen 0 und 27 °C durchgeführten Versuche bei exothermen Reaktionen dieser Art nicht unbedingt zu aussagekräftigen Ergebnissen führt: So zeigt schon die Erweiterung des untersuchten Temperaturbereichs

Versuchs-temperatur [°C]	Ausgangsverbindung			
	cis-3-Chlor-3-hexen		cis-3-Brom-3-hexen	trans-3-Chlor-3-hexen
	Produktverteilung cis : trans 3-Hexen [%]			
50	27:73	—	25:75	—
25	30:70	26:74[a]	27:73	15:85[a]
0	38:62	31:69[a]	29:71	15:85[a]
-20	42:58	—	28:72	—
-40	53:47	—	28:72	—

a: Ergebnisse von Sargent und Browne[5] mit Natriumnaphthalid

Tab. 17: Isomerenverhältnisse der Reduktionsprodukte cis- und trans-3-Hexen bei der schnellen Zugabe von Lithiumnaphthalid zu den Vinylhalogeniden in THF bei verschiedenen Temperaturen.

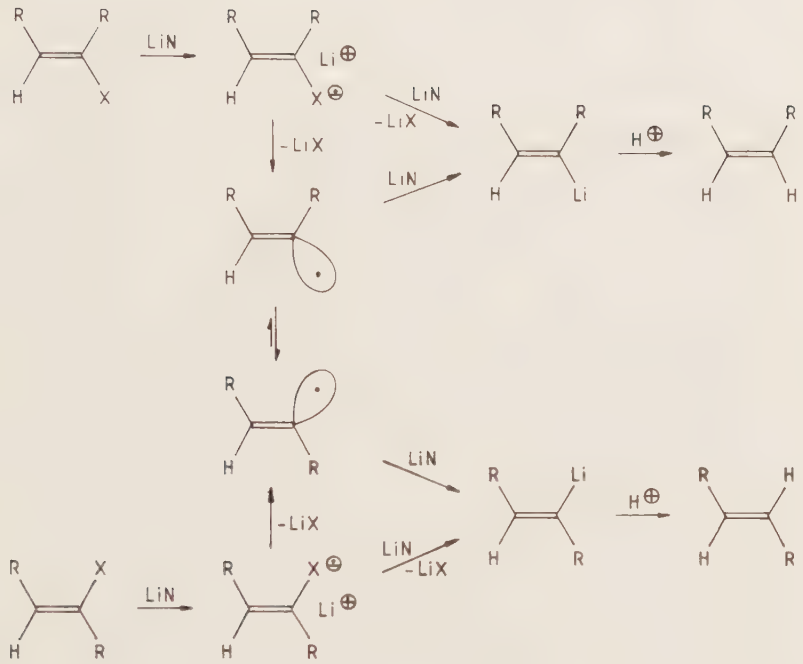
(im Rahmen der vorliegenden Arbeit) auf 50 bzw. - 40 °C zumindest bei der Chlorverbindung eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung. Diese bei der schnellen Naphthalidzugabe erkennbare Tendenz konnte anschließend durch die im Zuge einer sehr langsamen Zugabe der Naphthalidlösung weitgehend isotherme Reaktionsführung für die Chlor- und Bromverbindungen 12e und 12f herausgearbeitet werden, wie Tab. 15 eindrucksvoll zeigt.

Auch beim Vinyljodid cis-12g wurde eine Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung beobachtet, wobei jedoch die größte Retention bei hoher Temperatur beobachtet wird. Trotz des zunächst erstaunlichen Reduktionsverhaltens von cis-12g, das völlig aus dem durch cis-12e und cis-12f gesteckten Rahmen fällt, kann man eines mit Sicherheit fest-

stellen: Die Eindeutigkeit der bei diesen Versuchen für 12e und 12f bei tiefen, sowie für 12g bei allen Temperaturen ermittelten Halogenabhängigkeit läßt keinesfalls mehr den Schluß zu, daß die Reduktion der Vinylhalogenide mit LiN generell über das stereolabile Vinylradikal als gemeinsame Zwischenstufe führt. Vielmehr zeigt sich, daß der die Produktverteilung bestimmende Schritt - zumindest in den oben genannten Fällen - über eine das Halogen noch enthaltende Spezies verlaufen muß. Eine derartige Zwischenstufe ist im einfachsten Fall mit einem Radikalanion $(Vinyl\text{-}X)^{\ominus}$ gleichzusetzen.
Die Lebensdauer derartiger Radikalanionen $(Alkyl\text{-}X)^{\ominus}$ wurde, wie in Kap. 1.1.2. bereits ausgeführt, auf 10^{-4} bis 10^{-10}s abgeschätzt. Es erscheint daher plausibel, auch für die Zwischenstufe $(Vinyl\text{-}X)^{\ominus}$ eine Lebensdauer in ähnlicher Größenordnung zu erwarten.

An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß die aus Radiolyseexperimenten gewonnenen Daten (also bei Versuchen ohne Gegenion) auf eine Stabilitätsreihenfolge $(R\text{-}Cl)^{\ominus} > (R\text{-}Br)^{\ominus} > (R\text{-}J)^{\ominus}$ hindeuten, in Systemen dagegen, in denen Ionenpaare $(R\text{-}X)^{\ominus}M^{\oplus}$ auftreten, kann das Radikalanionenpaar $(R\text{-}J)^{\ominus}M^{\oplus}$ die größte Lebensdauer besitzen. Eine Stabilitätsfolge $(R\text{-}J)^{\ominus}M^{\oplus} > (R\text{-}Br)^{\ominus}M^{\oplus} > (R\text{-}Cl)^{\ominus}M^{\oplus}$ sollte daher auch in unserem Fall möglich sein.

Bezieht man nun ein derartiges Radikalanion als Zwischenstufe in den für Alkyl- und Cyclopropylhalogenide aufgestellten Reduktionsmechanismus mit ein, so läßt sich für die Monohalogenolefine folgendes Reaktionsschema aufstellen:



LiN: Lithiumnaphthalid; X: Cl, Br, J

Bei dieser homogenen Reduktion erfolgt demnach zunächst durch AET die Bildung des Ionenpaares $(R\text{-}X)^{\ominus}Li^{\oplus}$; diese Spezies hat daraufhin zwei Möglichkeiten zur Weiterreaktion:

A) Zerfall in Lithiumhalogenid und stereolabiles Vinylradikal; wenn dessen Inversionsgeschwindigkeit größer ist als der zweite ET, dann ist nur das Gleichgewicht der Radikalisomeren abfangbar; ist dagegen der ET schneller, dann sollte Retention zu beobachten sein.

B) Schneller ET auf $(R\text{-}X)^{\ominus}Li^{\oplus}$, wobei unter LiX-Abspaltung

die stereospezifische Reduktion zur Vinyllithiumverbindung erfolgt.

Beide Wege enden mit der Protonierung der konfigurationsstabilen Vinylanionen.

Welche Rückschlüsse auf den tatsächlichen Reaktionsverlauf lassen die bei den 3-Halogen-3-hexenen ermittelten Produktverhältnisse zu? Wenden wir uns zunächst den Chloriden und Bromiden zu (die Fluoride ließen sich ja nicht reduzieren).

Die Tatsache, daß bei 25 und 50 °C für 12e und 12f keine signifikante Halogen- (und Temperatur-)abhängigkeit gefunden wird, deutet darauf hin, daß dort das 3-Hexenylradikal als gemeinsame, abfangbare Zwischenstufe auftritt. Die Reduktion des Bromids cis-12f mit einer ca. 0,05 m (30fache Verdünnung) Lithiumnaphthalidlösung bei 25 und 50 °C erbrachte die gleichen Produktverhältnisse wie die Umsetzung mit der 1.5 m Naphthalidlösung. Auf den radikalischen Verlauf der ET-Reaktion deutet weiterhin ein bei - 60 °C durchgeführtes Verdünnungsexperiment hin, in dem ebenfalls nur das Gleichgewicht der Radikale abgefangen werden konnte: Ausgehend von ca. 70 % cis- und 30 % trans-3-Brom-3-hexen wurde ein Produktverhältnis von ca. 20 % cis- und 80 % trans-3-Hexen erhalten. Legt man die Ergebnisse zugrunde, die bei der Reduktion von reinem cis- bzw. reinem trans-3-Brom-3-hexen erhalten wurden, dann wäre dagegen ein Produktisomerenverhältnis von ca. 32 % cis- und 68 % trans-3-Hexen zu erwarten gewesen.

Die beobachteten Abhängigkeiten der Produktisomerenverteilung von der Geometrie der Ausgangshalogenide (~ 1.5 m LiN; Temperatur $\geq$ 25 °C) sprechen ebenfalls für eine wirksame Konkurrenz des zweiten ET mit der Radikalinversion. So wird - doch erst aufgrund dieser umfangreichen experimentellen Daten - der wenig fundierte Hinweis von Sargent und Browne[5] zur Abfangbarkeit der 3-Hexenylradikale bewiesen.

Inwieweit bei diesen Reduktionen DET oder aber doch AET mit einem anschließenden sehr schnellen Zerfall von $(R\text{-}X)^{\ominus}Li^{\oplus}$ in $R^{\odot}$ und LiX erfolgt, ist letztlich nicht zu klären.

Das Absenken der Reduktionstemperatur führt zu einer halogenabhängigen Zunahme der Retention. Dies zeigt, daß intermediäre Vinylradikale im Verlauf der Reaktion wohl eine immer geringere Rolle spielen, denn der mit zunehmender Viskosität der Lösung langsamer werdende ET vom Naphthalid würde gerade bei tiefer Temperatur weiterhin nur zum Abfangen des Gleichgewichts der Radikale führen.

Daß die Temperatur einen starken Einfluß auf die Diffusionsgeschwindigkeit hat, zeigen Berechnungen zur Viskosität von Tetrahydrofuran im Bereich von - 80 bis 65 °C: Für den Quotienten k_{diff} - 80 °C/k_{diff} 65 °C ergab sich ein Wert von 0.087.[123] Damit muß in unserem Fall die Verringerung der ET-Geschwindigkeit auf $(R\text{-}X)^{\ominus}M^{\oplus}$ durch eine noch effektivere Verlangsamung der Abspaltung von $X^{\ominus}$ überkompensiert werden; der Einfluß von C-X-Bindungsstärke und Abspaltungstendenz von $M^{\oplus}X^{\ominus}$ verschiebt sich offensichtlich bei tiefer Temperatur immer mehr zugunsten der Bindungsstärke.

Was kann man aber über die bei dem Vinyljodid cis-12g beobachtete "inverse" Temperaturabhängigkeit (Retention bei hohen Temperaturen) sagen?
Obwohl die Kohlenstoff-Jod-Bindung die schwächste in der Reihe der Kohlenstoff-Halogenbindungen ist, muß die insbesondere bei Temperaturen $\geq$ 0 °C beobachtete weitgehende Konfigurationserhaltung durch eine besondere (relative) Stabilität desin einem ersten ET entstandenen Vinyljodidradikalanions zustande kommen. Dies deckt sich mit Befunden von Garst,[9] der bei Umsetzungen von Alkylhalogeniden mit Dinatriumtetraphenylethylen eine in der Reihenfolge $(R\text{-}Cl)^{\ominus}Na^{\oplus} < (R\text{-}Br)^{\ominus}Na^{\oplus} < (R\text{-}J)^{\ominus}Na^{\oplus}$ zunehmende Lebensdauer des Radikalhalogenanions feststellte. Ebenso ermittelten

D. R. Schneider[26] und H. Wintermayr[127] bei Umsetzungen von 1-Aryl-2-methyl-2-halogencyclopropanen mit Alkalimetall-naphthaliden im Fall des Jodids die höchste Retention. Der in diesen Fällen diskutierte Mechanismus steht ebenfalls mit einer verhältnismäßig großen Lebensdauer des Radikalanions $(R\text{-}J)^{\ominus}M^{\oplus}$ in Einklang.

Damit kann man die bei dem Vinyljodid cis-12g ermittelten Ergebnisse unter Berücksichtigung der Ausführungen in Kapitel 3 wie folgt interpretieren: Die Effektivität der Wechselwirkung zwischen dem olefinischen π-System und dem im Vergleich dazu sehr diffusen 5 p-Orbitalen von Jod ist nur sehr gering. Wird nun ein Elektron auf das Vinyljodid übertragen, dann könnte dieses, wie es nach neueren Berechnungen beim Methylchlorid[12] möglich ist, nicht das σ*(C-J)-Orbital, sondern ein diffuses Orbital des Kohlenstoffsystems besetzen. Der C-J-Bindung käme also zunächst kein oder nur ein geringer antibindender Charakter zu. Die beobachtete Retention wäre dann so zu verstehen, daß dieses Radikalanion nicht bevorzugt einen monomolekularen Zerfall in das schnell isomerisierende Vinylradikal und in das Jodidion erleidet, sondern bereits vorher durch einen zweiten ET unter Abspaltung von Jodid zum konfigurationsstabilen Vinylanion reduziert wird.

Eine alternative und den Halogeneffekt eher verständlich machende Erklärung könnte im ersten ET-Schritt die Übertragung eines Elektrons auf das elektronegative Halogenatom beinhalten. Da ein Jodatom nicht zur stabilisierenden "backdonation"[105] befähigt ist, kann ein zusätzliches - antibindendes - Elektron auch nur wenig destabilisierend wirken. Im Vergleich zu den anderen Vinylhalogenidradikalanionen wäre das Nettoresultat bei Raumtemperatur eine relative Stabilisierung von $(R\text{-}J)^{\ominus}M^{\oplus}$. Dabei spielt sicherlich auch die Tatsache eine Rolle, daß nicht einfach nur die Kohlenstoff-Jod-Bindung gespalten wird, sondern daß bei diesem Zerfall Lithiumjodid entsteht, dessen Bildung auf-

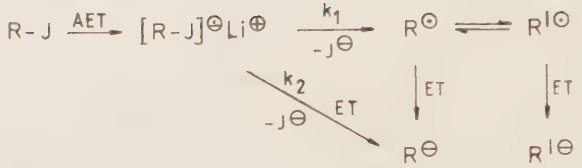
grund der relativ kleinen Gitterenergie (siehe Tab. 19) weniger begünstigt ist als die der anderen Lithiumhalogenide - was sich wiederum positiv auf die Lebensdauer von $(R\text{-}J)^{\ominus}Li^{\oplus}$ auswirkt.

Die mit sinkender Temperatur etwas abnehmende Stereospezifität der Reduktion ist für beide mechanistischen Varianten mit der bei tiefen Temperaturen abnehmenden Diffusionsgeschwindigkeit der Naphthalidradikalanionen im verwendeten Lösungsmittel Tetrahydrofuran erklärbar: Die ET-Geschwindigkeit wird bei tiefer Temperatur soweit verlangsamt, daß vor der Abfangreaktion - und damit der Bildung des konfigurationsstabilen Vinylanions - das Ionenpaar $(R\text{-}J)^{\ominus}Li^{\oplus}$ in das stereolabile Vinylradikal und Lithiumjodid zerfällt. Hinzu kommt noch ein Entropieeffekt: $J^{\ominus}M^{\oplus}$ könnte bei tiefer Temperatur deshalb besser abgespalten werden, weil die - größenbedingt schlechte - Solvation aufgrund des Entropiegliedes günstiger wird.

Eine im gesamten Temperaturbereich praktisch konstante Produktisomerenverteilung - gekennzeichnet durch rund 62 % Retention - findet man bei der Reaktion des Jodids cis-12g mit einer um den Faktor 30 verdünnten Naphthalidlösung. Dieses Reduktionsverhalten schließt eindeutig den Reaktionsverlauf über Vinylradikale, d. h. DET aus, denn bei größerer Verdünnung bzw. tieferer Temperatur, müßte bevorzugt Äquilibrierung zu beobachten sein.

Somit wird die Annahme eines AET-Mechanismus auch durch die Verdünnungsexperimente gefestigt.

Betrachtet man noch einmal die in diesem Fall für die Produktverteilung mögliche Konkurrenz des monomolekularen Zerfalls mit dem bimolekularen zweiten Elektronentransfer, so deutet die weitgehend temperaturunabhängige Retention zum einen darauf hin, daß die Lebensdauer von $(R\text{-}J)^{\ominus}Li^{\oplus}$ etwas über der Geschwindigkeit des zweiten ET liegt, zum anderen darauf, daß der Quotient k_1/k_2 im untersuchten



Temperaturbereich annähernd konstant bleibt. Zerfalls-(k_1) und ET-Geschwindigkeit (k_2) unterliegen somit ähnlichen Temperatureffekten, die wohl auf die in beiden Fällen zu erwartenden geringen Aktivierungsschwellen zurückzuführen sind. Diese Deutungsversuche lassen erkennen, daß der vollständige Mechanismus der homogenen Elektronentransferreaktion aufgrund seiner Komplexität noch immer Unklarheiten birgt.

Freie Radikale $R^{\odot}$ als alleinige gemeinsame Zwischenstufe bei der Reaktion von R-Cl, R-Br und R-J mit LiN, können jedenfalls die experimentellen Ergebnisse nicht erklären. Es ist naheliegend, daß die bisher nur postulierbare Zwischenstufe eines Vinylhalogenidradikalanions $[R\text{-}X]^{\ominus}$ bei ET-Reaktionen in homogener Phase dem Reduktionsverhalten gerecht wird.

Welche Gemeinsamkeiten und Unterschiede im Vergleich dazu die heterogene Reduktion besitzt, soll später in Kap. 7 diskutiert werden.

6. ELEKTRONENTRANSFER VON LITHIUM UND NATRIUM AUF 3-HALOGEN-3-HEXEN IN HETEROGENER PHASE

6.1. Umsetzungen und Produktanalysen

Eine allgemein anwendbare Methode zur Herstellung von lithium- und natriumorganischen Verbindungen besteht in der Umsetzung organischer Halogenverbindungen mit Metallen. Während Lithium insbesondere mit organischen Bromiden meist glatt reagiert, muß Natrium wegen seiner geringeren Reaktivität für präparative Zwecke als Dispersion[124] (Teilchengröße 10 - 50 µm) eingesetzt werden.

Da in der vorliegenden Arbeit der Ablauf derartiger heterogener Umsetzungen im Vergleich zu entsprechenden homogenen Reduktionen untersucht werden soll, mußte besonderer Wert auf die Einhaltung vergleichbarer Bedingungen bei der Reduktion mit beiden Metallen gelegt werden. Aus diesem Grund wurde Natrium nicht als Dispersion oder "Sand", sondern wie Lithium in Form sehr fein geschnittener Stücke ($< 1\ mm^3$) eingesetzt.

Die Metalle ließ man 3 Stunden[125] in wasserfreiem Tetrahydrofuran mit 3 mmol des jeweiligen isomerenreinen 3-Halogen-3-hexens reagieren. Nach der Hydrolyse und Trocknung der organischen Phase wurde ohne weiter aufzuarbeiten die gaschromatographische Analyse durchgeführt. Die Ergebnisse der Umsetzungen sind in Tab. 18 (S. 72) zusammengefaßt.

6.1.1. Reduktionen mit Lithium

Die Vinylfluoride **12b** zeigten (wie bei der Reduktion in homogener Phase) keine Reaktion.

Bei den Chloriden 12e war selbst nach achtstündiger Reaktionszeit maximal 10 % Umsatz feststellbar. Eine sinnvolle

Metall	°C	Ausgangsverbindungen				
		3-Chlor-3-hexene		3-Brom-3-hexene		3-Jod-3-hexen
		cis 12e	trans-12e	cis-12f	trans-12f	cis-12g
		Produktverhältnisse cis:trans 10b [%] a)				
Lithium	50	Umsetzungen < 10 %		78:22	11:89	87:13
	25			78:22	10:90	95:5
	0			76:24	8:92	97:3
	-10			75:25	8:92	96:4
	-40			71:29	7:93	92:8
				~90% Umsetzungen; bei -40°C nur ~50%		vollständige Umsetzungen
Natrium	50	Umsetzungen < 10 %		Umsetzungen < 10 %		90:10
	25					90:10
	0					92:8
	-10					94:6
	-40					93:7

a) Die Isomerenverhältnisse waren in einem Bereich von ± 3% reproduzierbar

Tab. 18: Die Isomerenverhältnisse der Reduktionsprodukte cis-10b : trans-10b [%] nach Reaktion der Halogenolefine mit Lithium und Natrium in THF. Jedes Einzelergebnis stellt den Mittelwert aus drei Versuchen dar. Die Isomerenreinheit der Ausgangsverbindungen betrug 98 - 99 % (siehe exp. Teil). Die Vinylfluoride 12b reagierten weder mit Lithium noch mit Natrium.

Aussage zu den Produktisomerenverhältnissen ließ sich daher nicht machen.

Die Umsetzungen der Vinylbromide 12f dagegen verliefen mit Ausbeuten von ca. 90 % (nur bei - 40 °C ca. 40 %). Die Produktverteilung zeigte eine temperaturunabhängige Retention von ca. 75 % bei cis-12f und ca. 90 % bei trans-12f.

Auch bei der Jodverbindung cis-12g erfolgte vollständige Umsetzung. Die Isomerenverhältnisse erwiesen sich hier ebenfalls über dem gesamten Temperaturbereich als praktisch konstant, die Retention lag bei 92 ± 5 %.

6.1.2. Reduktionen mit Natrium

Die Vinylfluoride 12b wurden auch durch Natrium nicht angegriffen; den Reduktionen der Chloride 12e und Bromide 12f kommt wegen der zu geringen Produktausbeuten (< 10 %) keine Aussagekraft zu.
Dagegen reagierte das Vinyljodid cis-12g wie mit Lithium vollständig ab, wobei auch hier Retention (92 ± 2 %) feststellbar war.

6.2. Diskussion der Ergebnisse

Die Aussage, daß "die Triebkraft der direkten Metallierung im wesentlichen die bei der Entstehung der Metall-Halogenbindung freiwerdende Energie"[126] sei, kann speziell durch die Ergebnisse bei der Fluorverbindung nicht gerade bestätigt werden. Wie aus der folgenden Tabelle 19 zu ersehen ist, nehmen die Gitterenergien der Lithium- und Natriumhalogenide vom Fluor zum Jod stark ab:

X	Lithium-X	Natrium-X
	Gitterenergien [kcal/mol]	
F	245	218
Cl	201	182
Br	190	169
J	176	156

Tab. 19: Gitterenergien der Lithium- und Natriumhalogenide[127]

Die Reduktion wird nun aber gerade bei denjenigen Halogeniden beobachtet, deren Alkalimetallsalz-Gitterenergien am geringsten sind. Dies weist darauf hin, daß bei diesen Reaktionen die Produktstabilität nicht wesentlich zur Produktbildung beitragen kann.

Der für die Reduktionen in homogener Phase formulierte und über das stereolabile Vinylradikal verlaufende Reaktionsmechanismus kann aufgrund der hier beobachteten, ausgeprägten Retention, die obendrein halogenabhängig ist, eine nur untergeordnete Rolle spielen.

Braude,[36] der sich intensiv mit dieser Problematik beschäftigte, beobachtete bei ähnlichen Untersuchungen an 1-Brom-1-propenen ebenfalls Retention und schloß daher das Auftreten intermediärer Radikale aus. Zur Erklärung der Konfigurationserhaltung postulierte er einen Vierzentrenübergangszustand, den das organische Molekül mit Lithiumatomen an der Metalloberfläche bildet.

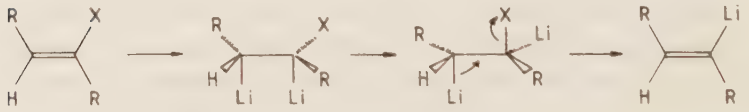
Der ET vom Metall auf die Vinylverbindung sollte dabei in einem synchronen Prozeß erfolgen.

Die in dieser Arbeit beobachtete weitgehende Retention sowie die unterschiedlichen Reaktivitäten von Lithium und Natrium, ließen sich mit Hilfe dieser Modellvorstellung wie folgt erklären:
Der Gitterabstand in metallischem Lithium (2.7 Å) ermöglicht die Ausbildung eines cyclischen Übergangszustandes sowohl mit dem Vinylbromid (C-Br ~ 1.9 Å) als auch mit dem Vinyljodid (C-J ~ 2.1 Å); dagegen ist bei Natrium mit einem Gitterabstand von 4.3 Å dieser Übergangszustand höchstens mit der Jodverbindung denkbar. Dies könnte bei den Jodiden trotz der großen Unterschiede der Bindungslängen wegen der hohen Polarisierbarkeit der Kohlenstoff-Jod-Bindung möglich sein. Wegen der geringen Atomabstände in den Vinylfluoriden (C-F ~ 1.3 Å) und Vinylchloriden (C-Cl ~ 1.8 Å) sowie der geringen Polarisierbarkeit dieser Halogentatome ist die Ausbildung des Vierzentren-Übergangszustandes bei diesen Verbindungen weder mit Lithium- noch mit Natriummetall möglich.

Nun vermag die Braudesche Modellvorstellung zwar die Reaktivitäten im vorliegenden Fall recht einleuchtend zu erklären, sie stellt jedoch sicherlich eine sehr starke Vereinfachung dar; über den genauen Ablauf derartiger heterogener Metallierungen besteht auch bis jetzt keineswegs endgültige Klarheit.

So fanden z. B. Walborsky und Aronoff[128] bei der Reduktion von Cyclopropylhalogeniden mit Lithium eine in der Reihenfolge J < Br < Cl steigende Erhaltung der Konfiguration (Retention) bei den Reduktionsprodukten, was sie mit der in dieser Richtung zunehmenden Stärke der Kohlenstoff-Halogen-Bindung erklärten. Dieser Trend im Reduktionsverhalten stimmt mit Untersuchungsergebnissen von Infelta und Schuler[16] bei der Radiolyse von Alkylhalogeniden überein (kein Gegenion), steht aber im Gegensatz zu Beobachtungen von Garst[9] sowie den in der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnissen (mit Gegenion), die für eine Umkehrung dieser Reihenfolge sprechen.

Die Tatsache, daß bei Vinylhalogeniden sehr viel stärkere Retention auftritt als bei Cyclopropylhalogeniden (was in Analogie steht zu deren Stabilitäten unter Solvolysebedingungen, denn $X^{\ominus}$ ist aus Vinylhalogeniden schwieriger abzuspalten als aus den Cyclopropylderivaten), führt Walborsky auf folgenden Additions-Eliminierungs-Mechanismus zurück:



Dabei soll zunächst eine cis-Addition von zwei Lithiumatomen[129] an die Doppelbindung stattfinden, gefolgt von der stereospezifischen Bildung der Vinyllithiumverbindung durch trans-Eliminierung des Lithiumhalogenids.

Die in dieser Arbeit für die Vinylhalogenide ermittelte partielle Konfigurationsumkehr macht aber unmittelbar klar, daß die direkte Metallierung nicht ausschließlich über einen dieser beiden stereoselektiven Wege verlaufen kann. Da einerseits bekannt ist, daß die gebildeten Vinyllithiumverbindungen konfigurationsstabil sind, andererseits experi-

mentell festgestellt wurde, daß die Vinylhalogenide bei unvollständiger Reduktion nicht isomerisieren, sollte der Verlust von sterischer Integrität im Verlauf der Reduktion nur dann möglich sein, wenn intermediär Vinylradikale entstehen.

Diese Annahme erscheint durchaus gerechtfertigt, denn vergleichbare radikalische Zwischenstufen konnten bei einer anderen heterogenen Metallierung, der Umsetzung von Cyclopropylbromid mit Magnesium zur Grignardverbindung durch CIDNP nachgewiesen werden.[130,131] Weiterhin finden sich Hinweise auf einen Zweistufenmechanismus in der Umsetzung von Triphenylmethylchlorid mit Natrium:[132] Die Reaktion verläuft im ersten Schritt unter dissoziativem ET zum gelben Triphenylmethylradikal, das in einem zweiten ET langsam zum roten Anion reduziert wird.

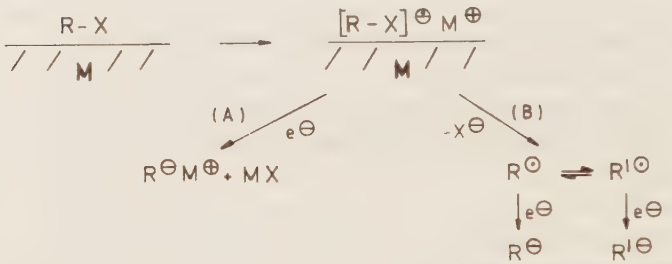
$$(H_5C_6)_3CCl + Na \longrightarrow (H_5C_6)_3C^{\odot} + NaCl$$

$$(H_5C_6)_3C^{\odot} + Na \longrightarrow (H_5C_6)_3C^{\ominus}\,Na^{\oplus}$$

Diese Beobachtung und das Auftreten von CIDNP bei der Grignardbildung deuten darauf hin, daß der ET vom Metall auf eine Kohlenstoff-Halogenbindung grundsätzlich auch in zwei Schritten erfolgen kann. Es hängt somit sowohl von der Stabilität des gebildeten Radikals als auch von der Empfindlichkeit des Nachweisverfahrens ab, inwieweit man diesen Weg erfassen kann.

Der bei der heterogenen Reduktion der 3-Halogen-3-hexene beobachtbare partielle Verlust an sterischer Integrität wäre damit als ein Indiz für das intermediäre Auftreten von Vinylradikalen zu werten. Dann ließe sich der Mechanismus dieser Reduktionen in heterogene Phase so formulieren:

Nach der Adsorption des Vinylhalogenids R-X an der Metalloberfläche könnte im ersten ET die Bildung eines Kontaktionenpaares aus Vinylhalogenidradikalanion und Metallkation erfolgen.



Dieses Ionenpaar hat dann im wesentlichen zwei Möglichkeiten zur Weiterreaktion:

Weg (A): Besitzt das an der Metalloberfläche gebildete Radikalanion $[R\text{-}X]^{\oplus}M^{\oplus}$ eine genügend große Lebensdauer, so kann noch vor dessen Zerfall in das stereolabile Vinylradikal (evtl. im Zuge des Vierzentrenübergangszustandes) der zweite ET unter Bildung des konfigurationsstabilen Vinylanions erfolgen.

Weg (B): Ist die Lebensdauer des Radikalanions bzw. dessen Adsorptionsdauer an der Metalloberfläche kürzer als die Geschwindigkeit des zweiten ET-Schnittes, so kann das dabei entstehende Vinylradikal vor seiner Reduktion isomerisieren.

Die Tatsache, daß bei dieser heterogenen Reduktion überhaupt so starke Retention stattfindet, ist nicht nur mit dem Vierzentrenübergangszustand erklärbar, sondern auch

mit der Tatsache, daß die Lebensdauer des Radikalanions $[R\text{-}X]^{\ominus}M^{\oplus}$ (für R = Alkyl zu 10^{-8} - 10^{-10} s abgeschätzt[9,12] und bei R = Vinyl sicher in der gleichen Größenordnung) groß ist im Vergleich zur Geschwindigkeit des zweiten ET-Schrittes, für den an der Oberfläche keine durch Diffusion gegebenen Beschränkungen gelten.

Die Reaktivitäts- und Retentionsunterschiede können zusammenfassend so erklärt werden:

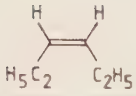
Ob eine Reduktion an der Metalloberfläche überhaupt stattfinden kann, hängt von den sterischen Gegebenheiten ab: Wenn die Relation zwischen Gitterabstand einerseits und Abstand der Kohlenstoff-Halogenbindung andererseits sowie die Polarisierbarkeit der C-Hal-Bindung die Ausbildung eines cyclischen Übergangszustandes ermöglichen, so erfolgt Reduktion des Vinylhalogenids. Die beiden ET-Schritte folgen so schnell aufeinander, daß die Bildung der metallorganischen Verbindung unter weitgehender Retention erfolgt. Graduelle Unterschiede im Ausmaß der Konfigurationserhaltung lassen sich mit dem intermediären Auftreten von Radikalanionenpaaren $[R\text{-}X]^{\ominus}M^{\oplus}$ und deren unterschiedlichen, halogenabhängigen Stabilitäten erklären.

7. VERGLEICH DER REDUKTIONEN IN HOMOGENER MIT DENEN IN HETEROGENER PHASE

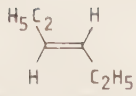
Die Diskussionen der bei homogenen und heterogenen Reduktionen gewonnenen Ergebnisse zeigen, daß beide Elektronentransferprozesse wohl sehr ähnlich verlaufen: Für beide Reduktionsarten läßt sich die Produktverteilung erklären durch eine Konkurrenz zwischen dem Zerfall des im ersten ET gebildeten Radikalanions $(R\text{-}X)^{\ominus}M^{\oplus}$ in das schnell isomerisierende Vinylradikal und dem zweiten ET, der im Fall des homogenen ET höchstens diffusionskontrolliert bzw. bei der heterogenen Reduktion nicht diffusionskontrolliert an der Metalloberfläche[123] stattfinden kann. Da sehr wahrscheinlich im homogenen System der diffusionskontrollierte ET vom Naphthalidradikalanion langsamer erfolgt ($k \sim 10^{-9}$)[27] als der ET im heterogenen System auf ein bereits an der (als Elektronendonor wirkenden) Metalloberfläche adsorbiertes Ionenpaar $(R\text{-}X)^{\ominus}M^{\oplus}$, ist bei den Reduktionen in heterogener Phase mit mehr Retention zu rechnen, was auch der Beobachtung entspricht. Dabei wird die Konfigurationserhaltung bei erhöhter Stabilität von $[R\text{-}X]^{\ominus}M^{\oplus}$ ausgeprägter.

Die Lebensdauer von $[R\text{-}X]^{\ominus}M^{\oplus}$ liegt somit auf der Zeitskala im Bereich zwischen "langsamem" diffusionskontrollierten ET und schnellem ET an der Metalloberfläche.

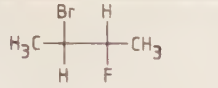
Damit kann die Existenz der bisher in der Literatur nur postulierten Zwischenstufe $[R\text{-}X]^{\ominus}M^{\oplus}$ als bewiesen gelten.

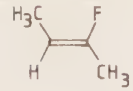


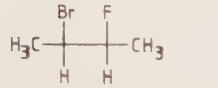
cis - 10 b

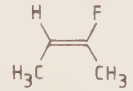


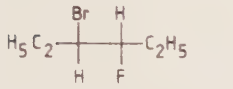
trans - 10 b

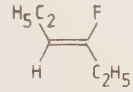


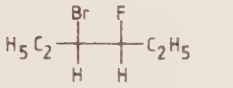
threo - 11 a →  trans - 12 a

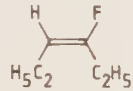


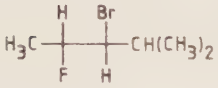
erythro - 11 a →  cis - 12 a

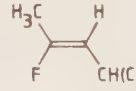


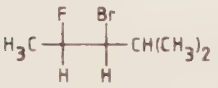
threo - 11 b →  trans - 12 b

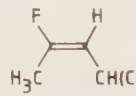


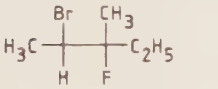
erythro - 11 b →  cis - 12 b



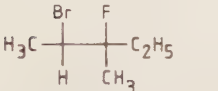
threo - 11 c →  trans - 12 c



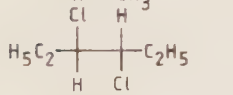
erythro - 11 c →  cis - 12 c

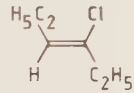


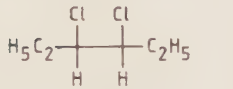
threo - 11 d ——

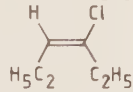


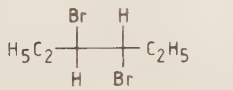
erythro - 11 d ——

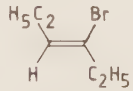


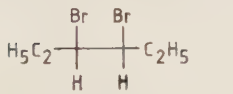
d,l - 11 e →  trans - 11 e

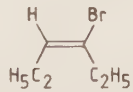


meso - 11 e →  cis - 11 e

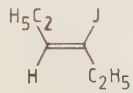


d,l - 11 f →  trans - 11 f

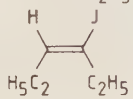


meso - 11 f →  cis - 11 f

——

 trans - 11 g

——

 cis - 11 g

8. EXPERIMENTELLER TEIL

8.1. Allgemeines

8.1.1. Physikalische Meßgeräte

^{1}H-NMR-Spektrometer EM 360 und A-60 der Firma Varian Associates. Alle Signale sind in δ-Werten angegeben, bezogen auf δ = 0 für Tetramethylsilan. Folgende Abkürzungen kennzeichnen die Aufspaltungen der NMR-Signale: s = Singulett, d = Dublett, verbr.d = verbreitertes Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint. = Quintett, mc = bei ... zentriertes Multiplett.

IR-Spektrometer Modell 125 der Firma Perkin-Elmer.

Massenspektrometer AEI MS 902 der Firma Ass. Electrical Industries.

Gaschromatograph Aerograph Series 1400, ausgerüstet für Kapillargaschromatographie, Varian Associates; die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit dem elektronischen Integrator Varian CDS 111.
Kapillare: AR-Glas aus dem Glaswerk Wertheim, Glasart GW; die Kapillaren wurden im physikalischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität München (Leitung Herr Huber) mit Hilfe der Glasziehapparatur GDM-1 der Firma Shimadzu (Kyoto, Japan) gezogen. Kapillaraußendurchmesser: 0.73 - 0.78 mm, Innendurchmesser 0.21 - 0.24 mm. Die Kapillaren wurden mit trockenem HCl-Gas gefüllt, beidseitig zugeschmolzen und ca. 2 h auf 500 °C erhitzt. Anschließend leitete man bei dieser Temperatur ca. 12 h N_2 hindurch. Nach Abkühlung erfolgte mit Hilfe des "Micro Column Treating Stand" MCT-1A der Firma Shimadzu die Beschichtung der Kapillaren mit einer 30prozentigen Lösung von $AgNO_3$ in wasserfreiem Glycerin, das zur Verringerung der Viskosität mit Methanol

im Verhältnis 1 : 4 gemischt wurde. Diese Lösung wurde mit einem N_2-Druck von 2 kg/cm^2 in die Kapillare gedrückt. Nach der Füllung blies man über Nacht das Methanol mit dem gleichen Druck aus der Kapillare. Um letzte, leicht flüchtige Bestandteile zu entfernen, wurde die Kapillarsäule anschließend noch etwa 12 h bei einem N_2-Druck von 1 kg/cm^2 auf ca. 35 °C thermostatisiert. Im Verlauf dieser Arbeit wurden Glaskapillaren zwischen 40 und 140 m Länge verwendet. Die besten Trennungsergebnisse konnten mit einer 100 m Kapillare erzielt werden; Gerätebedingungen und Trennfähigkeit sind in Kap. 4 genau beschrieben.

8.1.2. Analysen und Siedepunkte

Die C,H-Analysen wurden von Herrn Schulz, Institut für Organische Chemie der Universität München durchgeführt. Die angegebenen Siedepunkte sind nicht korrigiert.

8.1.3. Reinigung der Lösungsmittel und des Schutzgases

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach Vorschriften, die W. Bunge[134] zusammengefaßt hat. Das für die Reduktionen mit Lithiumnaphthalid und den Alkalimetallen als Lösungsmittel verwendete Tetrahydrofuran (THF) wurde nach Vorreinigung an neutralem Aluminiumoxid (Fluka) von Natriumanthracenid in das Reaktionsgefäß umkondensiert. Es zeigte sich im Verlauf mehrerer Umsetzungen, daß auch mit dem nur über Aluminiumoxid vorgereinigten THF die gleichen reproduzierbaren Reduktionsergebnisse erzielt werden konnten. Die für metallorganische Arbeiten benützten Glasgeräte wurden im Hochvakuum mit der leuchtenden Bunsenbrennerflamme ausgeheizt, mit Stickstoff gefüllt, weitere zwei Male auf diese Weise getrocknet und so von Luftresten befreit. Der hierfür verwendete nachgereinigte Stickstoff wurde mit folgender Apparatur weitergereinigt: BTS-Katalysator der BASF AG (200 °C), Silicagel,

Calciumoxid und Phosphorpentoxid. Das Umfüllen von metallorganischen Reagentien erfolgte mit Hilfe von Hamilton gastight-Spritzen.

8.2. Herstellung von (Z)- und (E)-3-Hexen (cis- und trans-10b)

8.2.1. (Z)-3-Hexen (cis-10b); vgl. Tab. 2

Umsetzung von 3-Hexin mit Raney-Nickel:

Ähnlich der Vorschrift von Campbell und Eby[45] wurden im Wasserstoffstrom in einer 250 ml Hydrierbirne 20.0 g (244 mmol) 3-Hexin in 60 ml 96 %igem Ethanol vorgelegt und mit ca. 1.0 g (naß) Raney-Nickel (BASF AG) versetzt. Unter Eiskühlung und kräftigem Schütteln leitete man 95 % der äquimolaren Menge Wasserstoff ein: 5.87 l (231 mmol), bezogen auf 20 °C/720 Torr. Nachem der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel durch Ausschütteln mit 50 ml Eiswasser, 2 x 50 ml 20 % Glycerin/Eiswasser und nochmals 2 x 50 ml Eiswasser entfernt worden war, erhielt man nach Trocknung der organischen Phase ohne weitere Aufarbeitung 17.4 g (207 mmol) Olefin, Ausbeute 85 %. Das Isomerenverhältnis wurde durch Kapillar-GC (siehe Kap. 4) festgestellt: 87.5 % (Z)-3-Hexen; 6.1 % (E)-3-Hexen; 1.7 % (Z)-2-Hexen, 4.7 % (E)-2-Hexen.

Umsetzung von 3-Hexin mit Kupfer-dotiertem Raney-Nickel:

Bei der Herstellung dieses Katalysators und der damit durchgeführten Hydrierung wurde wie in Lit. 42 beschrieben vorgegangen. Das in 70 % Ausbeute (keine Lit.-Angabe) erhaltene Olefingemisch wurde gaschromatographisch untersucht (siehe Kap. 4) und dabei folgendes Isomerenverhältnis festgestellt: 93.8 % (Z)-3-Hexen; 2.9 % (E)-3-Hexen; 1.5 % (Z)-2-Hexen; 1.8 % (E)-2-Hexen.

Umsetzung von 3-Hexin mit $NaBH_4$-reduziertem Nickel (P-2 Nickel):

Die Herstellung des Katalysators und die Hydrierung erfolgten nach Lit. 43, die Olefin-Gesamtausbeute betrug 60 % (Lit. "quantitativ"). Isomerenverhältnis der Olefine (GC, siehe Kap. 4): 95.2 % (Lit. ~ 96 %) (Z)-3-Hexen; 1.7 % (Lit. ~ 3 %) (E)-3-Hexen; 1.8 % (Z)-2-Hexen, 1.3 % (E)-2-Hexen.

Umsetzung von 3-Hexin mit dem BASF-Katalysator H 1-50:

Hierbei wurde, wie bei der Reduktion mit Raney-Nickel beschrieben, vorgegangen und in 65 % Ausbeute folgendes Isomerengemisch erhalten (GC, siehe Kap. 4): 97.2 % (Z)-3-Hexen; 1.0 % (E)-3-Hexen; 0.6 % (Z)-2-Hexen; 1.2 % (E)-2-Hexen.

Umsetzung von 3-Hexin mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL):

Die Reduktion von 3-Hexin mit DIBAL erfolgte nach Lit. 39a; in ~ 30 % Ausbeute wurde folgendes Isomerengemisch erhalten (GC, siehe Kap. 4): > 98 % (Z)-3-Hexen; < 2 % (E)-3-Hexen. Keine anderen Isomeren.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.92 (t,6H); ~ 2.0 (mc, 4H); 5.20 (mc, 2 Vinyl-H).

8.2.2. (E)-3-Hexen (trans-10b); vgl. Tab. 3

Umsetzung von 3-Hexin mit $LiAlH_4$:

Das nach Lit. 44 hergestellte, in ≤ 60 % Ausbeute erhaltene Olefingemisch bestand aus folgenden Isomeren (GC, siehe Kap. 4): 97.5 % (E)-3-Hexen; 1.1 % (Z)-3-Hexen; 1.2 % (E)-2-Hexen; 0.2 % (Z)-2-Hexen.

Reduktion von 3-Hexin mit $Na/NH_{3fl.}$

Die Umsetzung erfolgte wie in Lit. 45 beschrieben. Die Olefinausbeute betrug < 30 % mit folgender Isomerenverteilung (GC, siehe Kap. 4): 98 % (E)-3-Hexen; 2 % (E)-2-Hexen.

Reduktion von 3-Hexin mit $Li[CH_3(i\text{-but})_2AlH]$

Die Analyse des nach Lit. 46 hergestellten Produktes ergab bei einer Olefingesamtausbeute von ~ 40 % folgende Isomerenverteilung (GC, siehe Kap. 4): ≤ 95.5 % (E)-3-Hexen; ≥ 4.5 % (Z)-3-Hexen.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.93 (t,6H); ~ 1.9 (mc,4H); 5.31 (mc, 2 Vinyl-H).

8.3. Vicinale Bromfluoride 11a-d

8.3.1. Allgemeine Synthesevorschrift

Die Darstellungen wurden ähnlich den Vorschriften von Olah und Mitarbeitern[56] sowie von Eckes und Hanack[49] durchgeführt. In einem typischen Versuch verfuhr man wie folgt:
12.5 g (70.2 mmol) N-Bromsuccinimid (Merck) wurden in einer 250 ml Polyethylenweithalsflasche zu 80 ml absolutem Ether gegeben. Unter Eiskühlung und starkem Rühren fügte man langsam ca. 45 ml (≙ ca. 1.8 mol HF) Fluorwasserstoff-Pyridin-Komplex (70 % HF; Aldrich) dazu. (Der Komplex wird praktisch als Co-Solvens eingesetzt: Olah[56] verwendete z. B. pro 0.1 mol Alken eine Mischung aus 100 ml Ether, 100 ml HF-Pyridin-Komplex und 0.1 mol NBS). Es resultierte eine gelbe Lösung. Nach 15 min Rühren tropfte man 60 mmol (leichter Unterschuß gegenüber NBS) des in 10 ml absolutem Ether aufgenommenen Olefins langsam bei konstant 5 °C zu. Anschließend wurde noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt.

Im Falle von (E)- und (Z)-2-Buten kondensierte man die erforderliche Menge Olefin zunächst in einen auf - 20 °C gekühlten Tropftrichter; nun tropfte man das Olefin durch ein Glasrohr, das in die Reaktionslösung tauchte und über ein Schliffstück an den Tropftrichterauslauf angesetzt war, langsam zu der auf - 15 °C gehaltenen Bromfluorierungsmischung. Anschließend rührte man 3 h bei - 5 °C.
Bei beiden Varianten goß man zur Aufarbeitung das klare gelbe Reaktionsgemisch vorsichtig in eine mit 150 ml Ether überschichtete Lösung von 150 g Kaliumcarbonat in 500 ml Eis/Wasser. Die etherische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether gewaschen; zur Entfernung von Pyridin schüttelte man die vereinigten organischen Phasen dreimal mit je 50 ml 2N Salzsäure, anschließend mit 2 x 50 ml kaltgesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und dann mit 50 ml Wasser aus. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wurde der Ether abgezogen und das Rohprodukt über eine 10 cm lange Vigreuxkolonne unter den bei jeder Verbindung angegebenen Bedingungen fraktioniert.

8.3.2. Physikalische Daten der BrF-Addukte 11a-e

threo-2-Brom-3-fluorbutan (threo-11a):

Aus (Z)-2-Buten.
Ausb. 46 %; Sdp. 37 - 38 °C/50 Torr
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.39 (dd,3H^4, $^3J_{HF}$ = 23 Hz); 1.66 (d,3H^1); ~ 4.1 (mc,H^2); 4.6 (mc,H^3, $^3J_{HF}$ = 46 Hz).
C_4H_8BrF (155.0) Ber. C 30.99 H 5.20
Gef. C 31.39 H 5.26

erythro-2-Brom-3-fluorbutan (erythro-11a):

Aus (E)-2-Buten.
Ausb. 43 %; Sdp. 31 - 32 °C/55 Torr.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.45 (dd,3H^4, $^3J_{HF}$ = 23 Hz); 1.69 (dd, 3H^1); ~ 4.0 (mc,H^2); ~ 4.5 (mc,H^3, $^3J_{HF}$ = 47 Hz).
C_4H_8BrF (155.0) Ber. C 30.99 H 5.20
Gef. C 30.85 H 5.25

threo-3-Brom-4-fluorhexan (threo-11b):

Aus (Z)-3-Hexen (cis-10b).
Ausb. 58 %; Sdp. 40 °C/12 Torr.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.05 (mc, 6 H^{1+6}); 1.8 (mc,4H^{2+5}); ~ 3.8 (mc,H^3); ~ 4.3 (mc,H^4).
$C_6H_{12}BrF$ (183.1) Ber. C 39.37 H 6.61
Gef. C 39.63 H 6.63

erythro-3-Brom-4-fluorhexan (erythro-11b):

Aus (E)-3-Hexen (trans-10b).
Ausb. 60 %; Sdp. 33 °C/12 Torr.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.00 (t,3H); 1.05 (t,3H); ~ 1.8 (mc,4H^{2+5}); ~ 3.9 (mc,H^3); ~ 4.3 (H^4, $^2J_{HF}$ = 46 Hz, $^3J_{H^4H^3}$ = $^3J_{H^4H^5}$ = 8 Hz).
$C_6H_{12}BrF$ (183.1) Ber. C 39.37 H 6.61
Gef. C 39.79 H 6.58

threo-3-Brom-2-fluor-4-methylpentan (threo-11c):

Aus (Z)-4-Methyl-2-penten.
Ausb. 60 %; Sdp. 52 °C/12 Torr.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.03 (verbr. d,6H^{5+6}); 1.40 (dd,3H^1, $^3J_{HF}$ = 23 Hz); ~ 2.0 (mc,H^4); 3.73 (ddd,H^3, $^3J_{HF}$ = 22 Hz); 4.68 (ddq, H^2, $^2J_{HF}$ = 47 Hz).
$C_6H_{12}BrF$ (183.1) Ber. C 39.37 H 6.61
Gef. C 39.63 H 6.78

erythro-3-Brom-2-fluor-4-methylpentan (erythro-11c):

Aus (E)-4-Methyl-2-penten.
Ausb. 62 %; Sdp. 55 °C/35 Torr.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.96 (d,3H); 1.03 (d,3H); 1.53 (dd,3H^1, $^3J_{HF}$ = 24 Hz); ~ 2.1 (mc, H^4); 3.87 (ddd, H^3, $^3J_{HF}$ = 5 Hz); 4.70 (ddq, H^2, $^2J_{HF}$ = 47 Hz).
$C_6H_{12}BrF$ (183.1) Ber. C 39.37 H 6.61
Gef. C 39.46 H 6.77

threo-2-Brom-3-fluor-3-methylpentan (threo-11d):

Aus (Z)-3-Methyl-2-penten.
Ausb. 57 %; Sdp. 39 °C/12 Torr.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.96 (t,3H^5); 1.40 (d,3H^6, $^3J_{HF}$ = 21 Hz); 1.64 (d,3H^1); ~ 1.8 (mc,2H^4); 4.13 (dq,H^2, $^3J_{HF}$ = 10.5 Hz).
$C_6H_{12}BrF$ (183.1) Ber. C 39.37 H 6.61
Gef. C 39.38 H 6.69

erythro-2-Brom-3-fluor-3-methylpentan (erythro-11d)

Aus (E)-3-Methyl-2-penten.
Ausb. 55 %; Sdp. 29 °C/12 Torr.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.96 (t,3H^5); 1.38 (d,3H^6, $^3J_{HF}$ = 21.5 Hz); 1.68 (d,3H^1); 1.85 (dq,2H^4); 4.08 (dq,H^2, $^3J_{HF}$ = 7 Hz).
$C_6H_{12}BrF$ (183.1) Ber. C 39.37 H 6.61
Gef. C 39.77 H 6.74

8.4. Monofluorolefine 12a-c

8.4.1. Allgemeine Synthesevorschrift

Eine allgemein gültige Vorschrift für die Dehydrobromierung der Bromfluoride 11a-c lautet wie folgt:
In einem mit einer kleinen Destillationsbrücke und einem Tropftrichter versehenen 50 ml Zweihalskolben wurden 5.61 g (100 mmol) Kaliumhydroxid bei 90 - 100 °C in 30 ml Ethylenglykol gelöst. 30.0 mmol eines der Bromfluoride 11a-c ließ man dann langsam dazutropfen, worauf das dabei entstehende Vinylfluorid und etwas Wasser in die mit Eis/Kochsalz gekühlte Vorlage übergingen. Das Rohprodukt wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und über eine 10 cm-Vigreuxkolonne rektifiziert. Mit den in Kap. 4 beschriebenen Kapillarsäulen konnte eine nur unzureichende Isomerentrennung erzielt werden; die Analyse der ^{1}H-NMR-Spektren ergab jedoch für alle Isomeren eine Reinheit von ≥ 98 %.

8.4.2. Physikalische Daten

(Z)-2-Fluor-2-buten (trans-12a):

Aus threo-2-Brom-3-fluorbutan (threo-11a).
Ausb. 68 %; Sdp. 26 - 27 °C/725 Torr.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.50 (verbr. d,3H^4); 1.80 (verbr.d,3H^1, $^3J_{HF}$ = 16 Hz); 4.43 (dq,H^3, $^3J_{HF}$ = 36 Hz).
MS (70 eV): m/e = 74 (70 %, M^+), 73 (38 %, M-1), 59 (100 %, M-CH_3).
C_4H_7F (74.1) Keine Analyse möglich, da zu hoher Dampfdruck.

(E)-2-Fluor-2-buten (cis-12a):

Aus erythro-2-Brom-3-fluorbutan (erythro-11a).
Ausb. 65 %; Sdp. 28 - 30 °C/725 Torr.

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.50 (mc,3H^4); 1.80 (verbr. d,3H^1, $^3J_{HF}$ = 17 Hz); 4.96 (dq,H^3, $^3J_{HF}$ = 21 Hz).
MS (70 eV): m/e = 74 (77 %, M^+), 73 (41 %, M-1); 59 (100 %, M-CH_3).
C_4H_7F (74.1) Keine Analyse mögöich, da zu hoher Dampfdruck.

(Z)-3-Fluor-3-hexen (trans-12b):

Aus threo-3-Brom-4-fluorhexan (threo-11b).
Ausb. 50 %; Sdp. 69 - 70 °C/725 Torr.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.94 (t,3H); 1.03 (t,3H); ~ 2.0 (mc, 4H^{2+5}); 4.38 (dt,H^4, $^3J_{HF}$ = 36.5 Hz).
$C_6H_{11}F$ (102.2) Ber. C 70.55 H 10.85
Gef. C 70.34 H 11.22

(E)-3-Fluor-3-hexen (cis-12b):

Aus erythro-3-Brom-4-fluorhexan (erythro-11b).
Ausb. 50 %; Sdp. 72 - 75 °C/725 Torr.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.96 (t,3H); 1.06 (t,3H); ~ 2.0 (mc, 4H^{2+5}); 4.86 (dt,H^4, $^3J_{HF}$ = 21 Hz); geringe Verunreinigungen (destillativ nicht entfernbar): δ = 1.3 - 1.7 und 5.1 - 5.3.
Die Substanz zeigte starke Tendenz zu polymerisieren und war deshalb trotz mehrfacher Destillation (auch unter vermindertem Druck) nicht analysenrein darstellbar:
$C_6H_{11}F$ (102.2): Ber. C 70.55 H 10.85
Gef. C 70.35 H 11.48

(Z)-2-Fluor-4-methyl-2-penten (trans-12c):

Aus threo-2-Brom-2-fluor-4-methylpentan (threo-11c).
Ausb. 45 %; Sdp. 64 - 66 °C/725 Torr.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.93 (d,6H^{5+6}); 1.82 (d,3H^1, $^3J_{HF}$ = 16 Hz); ~ 2.7 (mc,H^4); 4.28 (dd,H^3, $^3J_{HF}$ = 37 Hz).
$C_6H_{11}F$ (102.2): Ber. C 70.55 H 10.85
Gef. C 70.95 H 10.77

(E)-2-Fluor-4-methyl-2-penten (cis-12c):

Aus erythro-3-Brom-2-fluor-4-methylpentan (erythro-11c).
Ausb. 40 %; Sdp. 68 - 70 °C/725 Torr.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.94 (d,6H^{5+6}); 1.84 (d,3H^1, $^3J_{HF}$ = 17.5 Hz); ~ 2.2 (mc,H^4); 4.78 (dd,H^3, $^3J_{HF}$ = 21 Hz). Geringe Verunreinigungen (destillativ nicht entfernbar): δ = 1.5 - 1.8 und 5.1 - 5.9.
MS (70 eV) m/e = 102 (40 %, M^+), 87 (100 %, $M-CH_3$), 59 (45 %, $M-CH(CH_3)_2$).
Wie cis-12b war auch diese Verbindung nicht analysenrein darstellbar:
$C_6H_{11}F$ (102.2) Ber. C 70.55 H 10.85
Gef. C 72.08 H 10.75

8.5. Vicinale Dichloride 11e

8.5.1. Darstellung

Die Synthesen von d,l- und meso-3,4-Dichlorhexan (d,l- und meso-11e) erfolgten nach Lit. 77.

8.5.2. Physikalische Daten

d,l-3,4-Dichlorhexan (d,l-11e):

Aus (Z)-3-Hexen (cis-10b).
Ausb. 88 % (Lit. 77: 81 %); Sdp. 50 - 52 °C/12 Torr (Lit. 77, 87: 62 °C/20 Torr); n_D^{20} = 1.4513 (Lit. 87: 1.4512).
IR (Film): 2970, 1460, 1380, 1210, 895, 800, 715, 645, 540 cm^{-1}, scharfe Banden.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.04 (t,6H); ~ 1.8 (mc,4H); 3.90 (mc,2H).

meso-3,4-Dichlorhexan (meso-11e)

Aus (E)-3-Hexen (trans-10b).
Ausb. 70 % (Lit. 77: 81 %); Sdp. 45 °C/12 Torr (Lit. 77, 87: 60 °C/20 Torr); n_D^{20} = 1.4504 (Lit. 87: 1.4505).
IR (Film): 2970, 1465, 1390, 1300, 1195, 875, 815, 800, 650, 590 cm^{-1}, scharfe Banden.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.05 (t,6H); ~ 1.9 (mc,4H); 3.85 (t,2H).

8.6. Monochlorolefine 12e

8.6.1. Darstellung

Die Dehydrochlorierung der vicinalen Dichloride mit Kaliumhydroxid erfolgte in einem 250 ml Zweihalskolben, der mit einem Tropftrichter und einer kleinen Destillationsbrücke versehen war. In einem typischen Versuch wurden zu 100 ml Ethylenglykol 20.2 g (360 mmol) Kaliumhydroxid gegeben und die Lösung auf 140 °C erhitzt. Beim langsamen Zutropfen von 28.0 g (181 mmol) 3,4-Dichlorhexan destillierte das Dehydrochlorierungsprodukt kontinuierlich in die Vorlage über. Das Rohprodukt wurde anschließend nochmals destilliert.

8.6.2. Physikalische Daten

(Z)-3-Chlor-3-hexen (trans-12e):

Aus d,l-3,4-Dichlorhexan (d,l-11e).
Ausb. 75 % (Lit. 77: 85 %); Sdp. 114 - 115 °C/725 Torr (Lit. 77: 114,8 °C).
IR (Film): 2970, 1665 (C=C), 1460, 1150, 925, 840, 795 cm^{-1}, scharfe Banden.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.95 (t,3H); 1.07 (t,3H); ~ 2.2 (mc,4H); 5.38 (t,Vinyl-H).
Isomerenverteilung (GC, siehe Kap. 4): > 98 % (Z)-, neben < 2 % (E)-Isomeren.

(E)-3-Chlor-3-hexen (cis-12e):

Aus meso-3,4-Dichlorhexan (meso-11e).
Ausb. 70 % (Lit. 77: 85 %); Sdp. 117 - 119 °C/720 Torr (Lit. 77: 119,7 °C/760 Torr).
IR (Film): 2970, 1655 (C=C), 1460, 1150, 1070, 880, 855, 800 cm^{-1}, scharfe Banden.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.97 (t,3H); 1.08 (t,3H); 1.96 (quint., $2H^3$); 2.30 (q,$2H^2$); 5.44 (t,Vinyl-H).
Isomerenverteilung (GC, siehe Kap. 4): > 99 % (E)-, neben < 1 % (Z)-Isomer.

8.7. Vicinale Dibromide 11f

8.7.1. Darstellung

Die Bromierung der Olefine (E)- und (Z)-3-Hexen erfolgte nach dem bei der Bromaddition an Alkene allgemein angewandten Verfahren (siehe z. B. Lit. 93); die Reaktionslösung wurde während der Bromzugabe auf - 40 °C gekühlt.

8.7.2. Physikalische Daten

d,l-3,4-Dibromhexan (d,l-11f):

Aus (Z)-3-Hexen (cis-10b).
Ausb. 79 %; Sdp. 80 - 81 °C/15 Torr; (Lit. 135: 72.1 - 72.5 °C/9 Torr); n_D^{20} = 1.5055 (Lit. 135 n_D^{20} = 1.5050).
IR (Film): 2970, 1460, 1380, 1305, 1200, 1185, 1105, 905, 790, 545 cm^{-1}, scharfe Banden.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.05 (t,6H); ~ 1.9 (mc,4H); 4.06 (mc,2H).

meso-3,4-Dibromhexan (meso-11f):

Aus (E)-3-Hexen (trans-10b).
Ausb. 90 %; Sdp. 70 - 72 °C/12 Torr; (Lit. 135: 70.1 - 70.3 °C/9 Torr); n_D^{20} = 1.5075 (Lit. 135: 1.5078).
IR (Film): 2970, 1460, 1380, 1290, 1150, 860, 790, 555, 525 cm^{-1}, scharfe Banden.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1.09 (t,6H); ~ 2.1 (mc,4H); 4.08 (mc,2H).

8.8. Monobromolefine 12f

8.8.1. Darstellung

Das für die Dehydrobromierung angewendete Verfahren sei an folgendem typischen Beispiel vorgeführt:
In einem 100 ml Zweihalskolben, der mit einem kleinen Rückflußkühler versehen war, versetzte man bei 20 °C 42.5 g (174 mmol) des Dibromids langsam mit 27.4 g (180 mmol) 1,8-Diazabicyclo [5.4.0] undecen-(7) (DBU).Um die durch ausfallendes Hydrobromid entstehende Suspension rührbar zu halten, wurden nach 15 min ca. 30 ml Pentan zugegeben. Nach weiteren 2 h filtrierte man die Kristalle ab und wusch mit 2 x 10 ml Pentan nach. Durch fraktionierte Destillation dieser Lösung wurden die Monobromolefine bei den unten genannten Bedingungen gewonnen.

8.8.2. Physikalische Daten

(Z)-3-Brom-3-hexen (trans-12f):

Aus d,l-3,4-Dibromhexan (d,l-11f).
Ausb. 65 %; Sdp. 59 - 60 °C/50 Torr.
IR (Film): 2970, 1660 (C=C), 1460, 1375, 1285, 1145, 1055, 915, 835, 790 cm^{-1}, scharfe Banden.

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.97 (t,3H); 1.08 (t,3H); 2.25 (mc,4H); 5,55 (t,Vinyl-H).
Isomerenverteilung (GC, siehe Kap. 4): > 98 % (Z)-, neben < 2 % (E)-Isomer.

(E)-3-Brom-3-hexen (cis-12f):

Aus meso-3,4-Dibromhexan (meso-11f).
Ausb. 55 %; Sdp. 61 - 62 °C/50 Torr.
IR (Film): 2970, 1645 (C=C), 1460, 1385, 1255, 1135, 1065, 860, 800 cm^{-1}, scharfe Banden.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.97 (t,3H); 1.08 (t,3H); 2.06 (q,2H); 2.44 (quint. 2H); 5.78 (t, Vinyl-H).
Isomerenverteilung (GC, siehe Kap. 4): > 99 % (E)-, neben < 1 % (Z)-Isomer.

8.9. Monojodolefine 12g

8.9.1. Darstellung

(E)-3-Jod-3-hexen (cis-12g)

Die Synthese erfolgte durch Umsetzung von 3-Hexin (Merck) mit Diisobutylaluminiumhydrid (Fluka) und anschließende Jodolyse gemäß den Vorschriften der Literatur 89.

(Z)-3-Jod-3-hexen (trans-12g)

Ausgehend von (Z)-3-Brom-3-hexen (trans-12f) erfolgte nach Lit. 100 zunächst Halogen-Metallaustausch, gefolgt von der Jodolyse der dabei gebildeten Vinyllithiumverbindung.

8.9.2. Physikalische Daten

(E)-3-Jod-3-hexen (cis-12g)

Ausb. 60 % (Lit. 89: 72 %); Sdp. 36 - 37 °C/0.2 Torr (Lit. 89: 50 °C/3 Torr).
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.96 (t,3H); 1.02 (t,3H); 2.02 (quint. $2H^5$); 2.33 (q,$2H^2$); 6.05 (t, Vinyl-H).
Die Verbindung konnte dem NMR-Spektrum zufolge isomerenrein (> 98 %) gewonnen werden.

(Z)-3-Jod-3-hexen (trans-12g)

Aus (Z)-3-Brom-3-hexen (trans-12f).
Ausb. 84 %; Sdp. 33 - 35 °C/0.2 Torr.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0.98 (t,3H); 1.06 (t,3H); 2.12 (quint., $2H^5$); 2.48 (q,$2H^2$); 5.43 (t,Vinyl-H).
Die Verbindung war dem ^{1}H-NMR-Spektrum zufolge isomerenrein (> 98 %).

8.10. Reduktion der 3-Halogen-3-hexene in homogener Phase

Die für diese Reaktion verwendeten ~ 1.5 m Lithiumnaphthalidlösungen stellte man in einem typischen Beispiel folgendermaßen her:
In einem ausgeheizten und mit Stickstoff belüfteten 250 ml-Schlenkkolben wurden 100 ml absolutes Tetrahydrofuran vorgelegt. Im Stickstoffstrom fügte man 20.0 g (156 mmol) Naphthalin und 1.00 g (144 mmol) fein geschnittenen Lithiumdraht hinzu und rührte die sich schnell schwarz-grün färbende Lösung über Nacht. Mehr als 2 d alte Lithiumnaphthalidlösungen wurden nicht mehr verwendet. Die für die Verdünnungsexperimente benötigte, 30fach verdünnte Lösung stellte man her, indem 1.7 ml (~ 2.5 mmol) der ~ 1.5 m Radikalanionlösung mit Hilfe einer trockenen, stickstoffgespülten Spritze zu

50 ml frisch umkondensiertem THF gespritzt wurden.
Die Reduktionen der 3-Halogen-3-hexene führte man in einem repräsentativen Beispiel wie folgt durch:
In einem ausgeheizten 50 ml Schlenkkolben wurden 10 ml wasserfreies THF unter Stickstoff vorgelegt; ca. 3 mmol Vinylhalogenid fügte man mittels einer Spritze zu, setzte im Stickstoffstrom einen fein dosierbaren 15 ml-Tropftrichter auf und verschloß ihn mit einer Serumkappe. Mit Hilfe eines Wasser- bzw. Kältebades thermostatisierte man den Kolben unter starkem Rühren (Magnetrührer) auf die gewünschte Versuchstemperatur. 10 ml der ~ 1.5 m Lithiumnaphthalidlösung wurden anschließend mit Hilfe des Tropftrichters innerhalb 20 min in die kräftig gerührte Vinylhalogenidlösung getropft. Danach rührte man noch 5 min weiter und hydrolysierte die Reaktionslösung durch Einspritzen von 10 ml Wasser in das gasdicht verschlossene Reaktionsgefäß. Nach Herstellung des Druckausgleichs schüttelte man die Reaktionsmischung so lange mit Eiswasser aus, bis noch etwa 2 ml organische Phase abtrennbar waren (wegen des relativ hohen Dampfdruckes der Olefine sollte dies rasch geschehen).
Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und ohne weitere Aufarbeitung direkt der gaschromatographischen Analyse unterworfen. Die dabei erzielten Ergebnisse sind in Tab. 15 (S. 58) festgehalten.

8.11. Reduktion der 3-Halogen-3-hexene in heterogener Phase

Die Umsetzungen der Vinylhalogenide mit Lithium bzw. Natrium wurden folgendermaßen durchgeführt:
In einem ausgeheizten und mit Stickstoff belüfteten 50 ml-Schlenkkolben füllte man in Stickstoffstrom 10 ml abs. THF. Dazu wurden 0.02 g (2,88 mmol) Lithium bzw. 0.07 g (3.04 mmol) Natrium in Stickstoffstrom kleingeschnitten und zugegeben. Das Reaktionsgefäß verschloß man mit einer Serumkappe und brachte es auf die gewünschte Reaktionstemperatur. Ca. 1.5 mmol

des jeweiligen Monohalogenolefins wurden dann durch das Septum schnell in die gerührte Reaktionsmischung gespritzt. Die Lösung rührte man 3 h bei konstanter Temperatur. Mit Hilfe einer Spritze trennte man die Reaktionslösung vom Metall, spritzte sie zur Hydrolyse in ca. 10 ml Eiswasser und schüttelte sie so lange mit Eiswasser aus, bis noch ca. 2 ml organische Phase abtrennbar waren, die mit Magnesiumsulfat getrocknet wurden. Anschließend unterwarf man die Olefin-THF-Mischungen der gaschromatographischen Analyse, deren Ergebnisse in Tab. 18 (S. 72) wiedergegeben sind.

9. ZUSAMMENFASSUNG

1. Mit Hilfe einer Mischung von N-Bromsuccinimid und dem Fluorwasserstoff-Pyridinkomplex (70 % HF) in Ether lassen sich aus 1,2-dialkylsubstituierten Alkenen nach den Prinzipien der elektrophilen Halogenaddition regio- und stereospezifisch die "BrF"-Addukte 11a-d herstellen, bei deren Dehydrobromierung mit Kaliumhydroxid in stereospezifischer Reaktion isomerenreine Monofluorolefine 12a-c entstehen. An Hand der HF-Kopplungen ist die Stereochemie dieser Verbindungen eindeutig (außer bei 12b) beweisbar.

2. Die Addition von Chlor bzw. Brom an isomerenreine Olefine und die anschließende Dehydrohalogenierung mit Hilfe einer Base führt zu Monohalogenolefinen, wobei die Stereospezifität beider Reaktionsschritte ~ 99 % beträgt.

3. 1,2-dialkylsubstituierte Acetylene lassen sich über die cis-Addition von Diisobutylaluminiumhydrid und anschließende Jodolyse unter Retention stereospezifisch zu (E)-Jodolefinen umsetzen. Die entsprechenden (Z)-Verbindungen sind über die Umsetzung der reinen (Z)-Bromalkene mit zwei Äquivalenten t-Butyllithium und nachfolgender Jodolyse isomerenrein darstellbar.

4. Die Halogenabhängigkeit der chemischen Verschiebung δ der Vinylsignale in den ^{1}H-NMR-Spektren der 3-Halogen-3-hexene läßt sich auf die Abhängigkeit der Elektronendichte am ß-Kohlenstoffatom mit Hilfe von induktiven und mesomeren Effekten der Halogenatome verstehen. Zusätzlich zu dem Befund, daß die chemische Verschiebung eines zum Halogensubstituenten cis-ständigen Protons stets größer ist als die eines trans-konfigurierten, erfolgt mit steigendem Halogengewicht eine zunehmende Tieffeldverschiebung der Vinylsignale.

5. Für die Analyse der Isomerenverteilung sowohl in den Ausgangschloriden und -bromiden 12e und 12f als auch in den Reduktionsprodukten 10b wurde eine einfach herzustellende, sehr wirksame gaschromatographische Trennkapillare entwickelt. Sie erlaubt die hochaufgelöste quantitative Trennung von konfigurations- und stellungsisomeren Olefinen mit einem Kohlenstoffgerüst ab vier C-Atomen.

6. Die Elektronenübertragung von Lithiumnaphthalid auf 3-Halogen-3-hexene in homogener Phase zeigt eine starke Halogen- und Temperaturabhängigkeit der Reduktionsproduktverteilung. Damit ist ein stereolabiles Vinylradikal als alleinige gemeinsame Zwischenstufe auszuschließen. Vielmehr kann das bei ET-Reaktionen auf organische Halogenverbindungen bislang nur als eine mögliche Zwischenstufe diskutierte Radikalanion $[R\text{-}X]^{\ominus}M^{\oplus}$ als bewiesen gelten. Die beim Jodid cis-12g auffallend große Retention ist mit einer im Vergleich zu den anderen Halogeniden erhöhte Lebensdauer des im ersten ET gebildeten Radikalanions $[R\text{-}J]^{\ominus}Li^{\oplus}$ zu verstehen.

7. Ein Elektronentransfer von Lithium oder Natrium auf die isomeren 3-Fluor- und 3-Chlor-3-hexene (12b und 12e) ist praktisch nicht möglich. Während aber das entsprechende Bromid 12f nur mit Lithium reagiert, erfolgt beim Jodid cis-12g sowohl mit Lithium als auch mit Natrium vollständige Reaktion. Die bei diesen heterogenen Reduktionen nicht signifikant temperaturabhängige Retention spricht für einen Reaktionsablauf an oder in unmittelbarer Nähe der Metalloberfläche; die Halogenabhängigkeit der Konfigurationserhaltung läßt sich dabei am einfachsten auf eine unterschiedliche Lebensdauer des nach dem ersten ET gebildeten Radikalanionenpaares $[R\text{-}X]^{\ominus}M^{\oplus}$ (X = Br, J) zurückführen.

10. LITERATURVERZEICHNIS

1. W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael und A. Thal, Chem. Ber. 47, 473 (1914)
2. W. Schlenk und E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 83 (1928)
3. a) J. F. Garst, Acc. Chem. Res. 4, 400 (1971);
   b) J. F. Garst in "Free Radicals", Hrsg. J. F. Kochi, Wiley, New York 1973, S. 503 ff
4. S. Bank und D. A. Juckett, J. Am. Chem. Soc. 98, 7742 (1976)
5. G. D. Sargent und M. W. Browne, J. Am. Chem. Soc. 89, 2788 (1967)
6. G. D. Sargent, Tetrahedron Lett. 1971, 3279
7. Vgl. auch: N. D. Scott, J. F. Walker und V. L. Hansley, J. Am. Chem. Soc. 58, 2442 (1936)
8. $R\text{-}X^{\ominus}$ von vornherein ausgeschlossen in Lit. 5
9. J. F. Garst, R. D. Roberts und J. A. Pacifici, J. Am. Chem. Soc. 99, 3528 (1977)
10. M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 408
11. Vgl. S. Bank und S. P. Thomas, J. Org. Chem. 42, 2858 (1977)
12. E. Canadell, P. Karafiloglou und L. Salem, J. Am. Chem. Soc. 102, 855 (1980)
13. R. J. Rogers, H. L. Mitchell, Y. Fujiwara und G. M. Whitesides, J. Org. Chem. 39, 857 (1974)
14. G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. 77, 334 (1955)
15. P. Neta und D. Behar, J. Am. Chem. Soc. 102, 4798 (1980)
16. P. P. Infelta und R. H. Schuler, J. Phys. Chem. 76, 987 (1972)
17. J. K. Thomas, J. Phys. Chem. 71, 1919 (1967)
18. S. J. Cristol und R. V. Barbour, J. Am. Chem. Soc. 90, 2832 (1968)
19. N. L. Holy und J. D. Marcum, Angew. Chem. 83, 132 (1971)
20. N. L. Holy, Chem. Rev. 74, 243 (1974)
21. J. F. Garst und F. E. Barton II, Tetrahedron Lett., 1969, 587

22. J. F. Garst, J. T. Barbas und F. E. Barton II, J. Am. Chem. Soc. 90, 7159 (1968)
23. a) H. M. Walborsky und J. C. Chen, J. Am. Chem. Soc. 93, 671 (1971)
b) H. M. Walborsky, pers. Mitt.
24. H. M. Walborsky, F. J. Impastato und A. E. Young, J. Am. Chem. Soc. 86, 3283 (1964)
25. H. M. Walborsky und F. M. Hornyak, ibid. 77, 6026 (1955)
26. D. R. Schneider, Dissertation Universität München, 1977
27. G. Boche und D. R. Schneider, Tetrahedron Lett. 1978, 2327
28. G. Boche, D. R. Schneider und H. Wintermayr, J. Am. Chem. Soc. 102, 5697 (1980)
29. R. W. Fessenden und R. H. Schuler, J. Chem. Phys. 39, 2147 (1963)
30. D. Y. Curtin und J. W. Crump, J. Am. Chem. Soc. 80, 1922 (1958)
31. F. G. Bordwell und P. S. Landis, J. Am. Chem. 79, 1593 (1957)
32. E. A. Braude und J. A. Coles, J. Chem. Soc. 1951, 2078
33. M. J. S. Dewar und J. M. Harris, J. Am. Chem. Soc. 91, 3652 (1969)
34. D. Y. Curtin, H. W. Johnson jr. und E. G. Steiner, ibid. 77, 4566 (1955)
35. D. E. Applequist und A. H. Peterson, ibid. 83, 862 (1961)
36. E. A. Braude, Progress in Org. Chem., Hrsg. Cook, London 1955, Vol. 3, S. 193 ff
37. "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions", The Chem. Soc. London 1958, Special Publ. 11
38. Übersicht: R. C. Fahey, Topics in Stereochemistry 3, 237 (1968)
39. G. Wilke und H. Müller, Chem. Ber. 89, 444 (1956); Liebigs Ann. Chem. 618, 267 (1958); ibid. 629, 222 (1960)
40. G. Zweifel und C. C. Whitney, J. Am. Chem. Soc. 89, 2753 (1967)
41. Übersicht: H. Balli in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/1b, S. 592, Thieme, Stuttgart 1972

42. B. B. Elsner und P. F. M. Paul, J. Chem. Soc. 1953, 3156
43. C. A. Brown und V. K. Ahuja, J. Org. Chem. 38, 2226 (1973)
44. E. F. Magoon und L. H. Slaugh, Tetrahedron 23, 4509 (1967)
45. K. N. Campbell und L. T. Eby, J. Am. Chem. Soc. 63, 216 (1941)
46. G. Zweifel und R. B. Steele, ibid. 89, 5085 (1967)
47. Vgl. W. T. Miller und S. D. Koch, J. Am. Chem. Soc. 79, 3084 (1957)
48. M. Schlosser, Tetrahedron 34, 3 (1978), und dort zitierte Literatur
49. L. Eckes und M. Hanack, Chem. Ber. 111, 1253 (1978), und dort zitierte Literatur
50. Vgl. auch Br-F-Austausch mit AgF:
    a) G. Schröder, G. Kirsch, J. F. M. Oth, R. Huisgen, W. E. Konz und U. Schnegg, Chem. Ber. 104, 2405 (1971);
    b) D. H. R. Barton, R. H. Hesse, G. P. Jackman, L. Ogunkoya und M. M. Pechet, J. Chem. Soc. Perkin I, 1974, 739
51. a) C. H. Robinson, L. Fickenor, E. P. Oliveto und D. Gould, J. Am. Chem. Soc. 81, 2191 (1959);
    b) A. Bowers, ibid. 81, 4107 (1959);
    c) A. Bowers, L. C. Ibanez, E. Denot, ibid. 82, 4001 (1960)
52. a) H. S. Booth und J. T. Pinkston, Chem. Rev. 41, 421 (1947);
    b) E. Forche in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/3, S. 72, Thieme, Stuttgart 1962
53. O. Ruff und A. Braida, Z. Anorg. Allgem. Chem. 214, 91 (1933)
54. H. C. Clark, Chem. Rev. 58, 869 (1958)
55. H. Schmidt und H. Meinert, Angew. Chem. 72, 109 (1960)
56. G. A. Olah, M. Nojima und I. Kerekes, Synthesis 1973, 779, 780
57. G. A. Olah, J. T. Welch, Y. D. Vankar, M. Nojima, I. Kerekes und J. A. Olah, J. Org. Chem. 44, 3872 (1979)
58. a) F. L. M. Pattison, D. A. V. Peters und F. H. Dean, Can. J. Chem. 43, 1689 (1965);
    b) F. L. M. Pattison, R. L. Buchanan und F. H. Dean, ibid. 43, 1700 (1965);

c) F. H. Dean und F. L. M. Pattison, Ibid. 43, 2415 (1965);
d) R. E. Buckles und D. F. Knaack, J. Chem. Educ. 37, 298 (1960);
R. E. Buckles und J. W. Long, J. Am. Chem. Soc. 73, 998 (1951);
e) A. K. Bose, K. G. Das und P. T. Funke, J. Org. Chem. 29, 1202 (1964)

59. G. A. Olah und J. M. Bollinger, J. Am. Chem. Soc. 90, 947 (1968)
60. M. Zupan und A. Pollak, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1976, 971
61. C. K. Ingold "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Bell and Sons, London 1953, S. 658 ff
62. a) P. W. Kent und M. R. Freeman, J. Chem. Soc. C 1966, 910;
b) K. R. Wood, P. W. Kent und D. Fisher, ibid. 1966, 912;
c) L. D. Hall und J. F. Manville, Chem. Commun. 1968, 35;
d) L. D. Hall und J. F. Manville, Can. J. Chem. 47, 361 (1969)
63. R. J. Abraham und J. R. Monasterios, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1973, 1446
64. R. C. Fahey und H.-J. Schneider, J. Am. Chem. Soc. 90, 4429 (1968)
65. A. M. Ihrig und S. L. Smith, J. Am. Chem. Soc. 92, 759 (1970)
66. L. Cavalli, Annual Reports on NMR-Spectroscopy, Bd. 6B, S. 141 ff, Hrsg. E. F. Mooney, Academic Press, London 1976
67. J. W. Emsley, L. Phillips und V. Wray, Progress in Nucl. Magn. Resonance Spectrosc. 10, 108 (1977)
68. C. A. Kingsbury und W. B. Thornton, J. Org. Chem. 31, 1000 (1966)
69. K. L. Williamson, Y. F. L. Hsu, F. H. Hall, S. Swager und M. S. Coulter, J. Am. Chem. Soc. 90, 6717 (1968)
70. L. Phillips und V. Wray, J. Chem. Soc. B, 1971, 1618
71. H. S. Gutowski, G. G. Belford und P. E. McMahon, J. Chem. Phys. 36, 3353 (1962)

72. M. Karplus, J. Am. Chem. Soc. 85, 2870 (1963)
73. a) L. Eckes und M. Hanack, Synthesis 1978, 217;
b) Zur Dehydrobromierung siehe auch: R. Stroh in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/4, S. 740 ff, Thieme, Stuttgart 1960
74. R. F. Merritt, J. Am. Chem. Soc. 89, 609 (1967)
75. H. M. McConnell, C. A. Reilly und A. D. McLean, J. Chem. Phys. 24, 479 (1956)
76. R. F. Merritt, J. Org. Chem. 31, 3871 (1966)
77. M. C. Hoff, K. W. Greenlee und C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc. 73, 3329 (1951)
78. H. J. Lucas und C. W. Gould, J. Am. Chem. Soc. 63, 2541 (1941)
79. G. A. Olah und J. M. Bollinger, ibid. 89, 4744 (1967)
80. G. A. Olah, P. W. Westerman, E. G. Melby und Y. K. Mo, ibid. 96, 3565 (1974)
81. A. A. Bothner-By und C. Naar-Colin, ibid. 84, 743 (1962)
82. C. A. Kingsbury, J. Org. Chem. 35, 1319 (1970)
83. J. R. Llinas und R. Lai, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 280, 201 (1975)
84. J. F. Bunnett, Angew. Chem. 74, 731 (1962)
85. J. Sicher, Angew. Chem. 84, 177 (1972)
86. R. A. More O'Ferrall in "The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond, Hrsg. Patai, S. 609 ff, Wiley, New York 1973
87. a) H. H. Hörhold, G. Drefahl und P. Hindersin, Z. Chem. 8, 300 (1968);
b) H. H. Hörhold, R. Kühmstedt, P. Hindersin, H. Dawczynski und G. Drefahl, Makromol. Chem. 122, 145 (1969)
88. J. Štokr, D. Doskočilová, S. Sýkora, H. H. Hörhold und B. Schneider, Collect. Czech. Chem. Comm. 34, 1875 (1969)
89. G. Zweifel und C. C. Whitney, J. Am. Chem. Soc. 89, 2753 (1967)
90. H. C. Brown, T. Hamaoka und N. Ravindran, ibid. 95, 6456 (1973)
91. J. F. Normant, C. Chuit, G. Cahiez und J. Villieras, Synthesis 1974, 803

92. Übersicht: A. Roedig in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/4, S. 38ff, Thieme, Stuttgart 1960
93. C. G. Schmitt und C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc. 54, 759 (1932)
94. H. Oedinger und F. Möller, Angew. Chem. 79, 53 (1967)
95. H. Oedinger, H. J. Kabbe, F. Möller und K. Eiter, Chem. Ber. 99, 2012 (1966)
96. P. S. Skell und R. R. Pavlis, J. Am. Chem. Soc. 86, 2956 (1964)
97. M. Zanger und J. L. Rabinowitz, J. Org. Chem. 40, 248 (1975)
98. Vgl.
    a) H. Westmijze, H. Kleijn und P. Vermeer, Tetrahedron Lett. 1977, 2023
    b) J. F. Normant, J. Organomet. Chem. Library 1, 219 ff, Elsevier, Amsterdam 1976
    c) G. Zweifel und H. Arzoumanian, J. Am. Chem. Soc. 89, 5087 (1967)
    d) R. B. Miller und T. Reichenbach, Tetrahedron Lett. 1974, 543
99. J. F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit und J. Villieras, J. Organomet Chem. 77, 269 (1974)
100. H. Neumann und D. Seebach, Chem. Ber. 111, 2785 (1978)
101. H. Spiesecke und W. G. Schneider, J. Chem. Phys. 35, 722 (1961)
102. H. Spiesecke und W. G. Schneider, ibid. 35, 731 (1961)
103. C. N. Banwell und N. Sheppard, Mol. Phys. 3, 351 (1960)
104. H. Günther, "NMR-Spectroskopie", Thieme, Stuttgart 1973
105. U. E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon und S. Sternhell, Tetrahedron 25, 691 (1969)
106. D. Kivelson, E. B. Wilson und D. R. Lide, J. Chem. Phys. 32, 205 (1960)
107. G. Baddeley, J. Chem. Soc. 1950, 663
108. C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler und H. Basch, J. Am. Chem. Soc. 94, 1451 (1972)
109. R. C. Bingham, ibid. 98, 535 (1976)

110. D. T. Clark, J. N.Murrell und J. M. Tedder, J. Chem. Soc. 1963, 1250
111. S. Ehrenson, R. T. C. Brownlee und R. W. Taft, Progr. Phys. Org. Chem. 10, 1 (1973)
112. z. B. J. Sauer und H. Prahl, Chem. Ber. 102, 1917 (1969)
113. Vgl. dazu:
a) R. T. Hobgood, G. S. Reddy und J. H. Goldstein, J. Phys. Chem. 67, 110 (1963);
b) M. Herberhold, G. O. Wiedersatz und C. G. Kreiter, Z. Naturforsch. Teil B, 31, 35 (1976)
114. a) F. R. Hartley, Chem. Rev. 73, 163 (1973)
b) F. R. Hartley, Angew. Chem. 84, 657 (1972)
115. R. Kaiser, Gaschromatographie in der Gasphase, B.-J. Hochschultaschenbuch 92/92a, Bd. IV, S. 209, Mannheim 1965
116. J. F. Garst und F. E. Barton,II, J. Am. Chem. Soc. 96, 523 (1974)
117. J. F. Garst, R. D. Roberts und B. N. Abels, ibid. 97, 4925 (1975)
118. I. C. Cheng, L. Headley und A. F. Halasa, ibid. 93, 1502 (1971)
119. Lit. 5, Fußnote 18
120. M. J. S. Dewar und M. Shansal, J. Am. Chem. Soc. 91, 3654 (1969)
121. L. J. Altman und R. C. Baldwin, Tetrahedron Lett. 1971, 2531
122. H. Wintermayr, pers. Mitteilung
123. P. K. Freeman und L. L. Hutchinson, J. Org. Chem. 45, 3191 (1980)
124. O. D. Frampton und J. F. Nobis, Ind. Eng. Chem. 45, 404 (1953)
125. N. L. Allinger und R. B. Hermann,J. Org. Chem. 26, 1040 (1961)
126. H. T. Abel in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller) Bd. XIII/1, S. 390, Thieme, Stuttgart 1970
127. Entnommen den Bänden "Lithium" und "Natrium" von Gmehlins Handbuch der Anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim

128. H. M. Walborsky und M. S. Aronoff, J. Organomet. Chem. 51, 31 (1973)
129. Vgl. dazu: J. J. Eisch, J. Org. Chem. 28, 707 (1963)
130. H. W. H. J. Bodewitz, C. Blomberg und F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1972, 281
131. Vgl. J. L. Webb, C. K. Mann und H. M. Walborsky, J. Am. Chem. Soc. 92, 2042 (1970)
132. W. Schlenk und R. Ochs, Chem. Ber. 49, 608 (1916)
133. Vgl. M. J. S. Dewar und J. M. Harris, J. Am. Chem. Soc. 91, 3652 (1969)
134. W. Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. I/2, S. 765 ff, Thieme, Stuttgart 1959
135. W. G. Young, S. J. Cristol und T. Skei, J. Am. Chem. Soc. 65, 2099 (1943)

Lebenslauf

26.03.1949	geboren in Herne/Westfalen als Sohn des Regierungsdirektors Gottfried Fährmann und seiner Ehefrau Waltraut, geb. Müller.
1953	Umzug nach Nürnberg
1955 - 1959	Besuch der Volksschule in Nürnberg
Herbst 1959	Eintritt in das neusprachliche Gymnasium Nürnberg
Frühjahr 1960	Umzug nach München. Eintritt in das Albert-Einstein-Gymnasium
1968	Reifeprüfung
1968 - 1970	Bundeswehrdienstzeit
1970	Ab Wintersemester 1970/71 Studium der Chemie an der Universität München
Februar 1976	Diplomprüfung. Anschließend Beginn der Diplom- und Doktorarbeit bei Prof. Dr. G. Boche
1978	Ab Wintersemester 1978/79 Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft.